PH>7.0

# 油田污水水质改性技术

陈永红　范凤英　丛洪良　编著




中国石油大学出版社

责任编辑／宋秀勇
封面设计／傅荣治

PHP7.0

定价：68.00 元


ISBN 7-5636-2259-4
9 787563 622597 >

# 油田污水水质改性技术

陈永红　范凤英　丛洪良　编著

中国石油大学出版社

**图书在版编目(CIP)数据**

油田污水水质改性技术/陈永红等编著.—东营:中国石油大学出版社,2006.7

ISBN 7-5636-2259-4

Ⅰ.油… Ⅱ.陈… Ⅲ.油田-污水处理 Ⅳ.X741

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 075792 号

书　　名:油田污水水质改性技术
作　　者:陈永红　范凤英　丛洪良

责任编辑:宋秀勇(电话　0546—8392139)
封面设计:傅荣治

出 版 者:中国石油大学出版社(山东　东营,邮编　257061)
网　　址:http://www.uppbook.com.cn
电子信箱:yibian@hdpu.edu.cn
印 刷 者:莱芜市圣龙印务有限责任公司
发 行 者:中国石油大学出版社(电话　0546—8392139)
开　　本:170×225　印张:10.375　字数:211 千字
版　　次:2006 年 7 月第 1 版第 1 次印刷
定　　价:68.00 元

## 内容提要

本书针对油田污水水质处理问题，全面系统地介绍了油田污水水质改性技术。结合临盘采油厂水质改性的实际应用情况，对油田污水水质改性的技术手段和应用效果进行了全面的分析和评价。全书共分7章，内容包括油田污水水质改性的室内研究、改性水处理流程介绍、现场实施、水质改性技术应用效果及经济效益分析、改性水产出污泥研究、污泥的处理工艺及污泥处理效果评价等。

本书可供从事油田水处理方面的工程技术人员参考，可以指导油田污水水质改性处理的决策、管理和现场操作，也可以作为油田污水水质改性方面操作工人的培训教材。

# 前　言

临盘采油厂针对油田回注污水腐蚀、结垢严重的问题,通过调查和研究,在胜利油田率先研究和使用了油田污水水质改性技术,进行油田污水处理。首先在临南联合站进行了油田污水水质改性技术的试验,获得成功,随后又在四净站、盘二联合站进行推广使用,取得了良好效果,也积累了丰富的经验。为了使本成果更加成熟并发扬光大,更好地为油田开发服务,我们编著了这本书,希望能为其他油田的同行所借鉴。

本书的内容共分七章。第一章对油田污水水质改性的必要性进行了阐述;第二章主要介绍油田污水水质改性的机理及相关试验研究;第三章主要介绍油田污水水质改性的工艺流程;第四章主要介绍改性水处理药剂的配方及检测点的选择,改性水处理各岗位的职责;第五章主要汇集了操作规程及水质分析方法;第六章介绍改性水处理的效果及经济效益分析;第七章主要介绍污水改性产生的污泥无害化的处理方法。全书内容丰富,数据详实,非常具有借鉴意义,全面反映了临盘采油厂油田污水水质改性的实际情况。

本书由陈永红、范凤英、丛洪良编写,并负责全书统稿和定稿,韩炜、汪刚跃、王冬梅、丁世梅、孙望修等同志参加了本书的编写工作。

本书可供从事油田污水处理方面的工程技术人员参考,可以指导油田污水水质改性处理的决策、管理和现场操作,也可以作为油田污水水质改性方面操作工人的培训教材。

由于资料有限,编写人员的水平有限,书中难免存在错误和疏漏,恳请读者批评指正。

作　者
2006年2月

# 目　录

# 第一章　概　　述

在油田的开发过程中，依靠油层自身的能量采油，采收率很低，一般只能达到15%左右。通过注水井向油层注水补充能量，是目前在保持地层压力采油，提高采油速度和采收率方面应用得最广泛的一项重要的开发措施。通过人工注水可以大大提高油田采收率，这也是目前应用最广泛的提高采收率的手段。

油田开发是一项复杂而又庞大的系统工程。我国大部分油田采用早期注水开发，目前多数早期开发的油田已经进入中高含水期，特别是中低渗油藏的开采难度越来越大，要求的注入水水质质量越来越高，它不仅影响油层吸水能力的大小，而且影响油田开发的效果，是直接影响到水驱方案能否取得成功的一个重要因素。由于要求回注的污水质量在不断提高，相应地污水处理技术也需要不断发展进步。

## 第一节　水源特点及水质要求

### 一、水源

油田注水需要的水源不仅水量大，而且需要水源和水质稳定。目前，作为注水用的水源主要有四种：地面水源、地层水水源以及油层采出污水水源。由于油层岩石一般都含有粘土矿物，接触淡水容易发生膨胀而降低油层渗透率，所以一般不使用淡水水源。在原油生产过程中，会从油层采出大量的水，油水分离后的水就叫油田污水，油田污水和油层有很好的配伍性，所以用油田污水是很好的注水水源，而且可能是多数注水油田采用的注入水水源。油田污水回注还可以保护环境，因此，目前油田注水水源大多使用油田污水。

油田污水一般不能直接回注，需要进行水质处理。从防止设备腐蚀、地层堵塞及结垢的角度，对水质提出基本要求。由于油田污水矿化度很高，pH值小于7，显酸性，含有大量机械杂质及细菌，处理难度很大，一般的处理不能满足中低渗透油田的注水水质要求，需要研究寻找一种较好的污水处理技术。

## 二、油层采出污水的性质

污水是石油开发过程中的天然伴生物。随着油田开发时间的延续，采出原油含水率不断升高。原油在外输之前必须将水脱出，合格原油允许的含水率为0.5%（质量分数）以下。脱出的污水称为含油污水，含油污水经过净化除油、沉淀过滤等处理后作为注入水经过设备和注水井又被注入回地层，起到保持地层压力、补充地层能量、提高采收率的作用。

1．物理性质

含油污水通常带色，浑浊不清亮，细小杂质多；矿化度高低不同，可从几千到几十万毫克每升以上；常含有硫化氢、汽油等特殊气味；密度多大于1 $g/cm^3$；粘度大于1 mPa·s；导电性强。

2．化学性质

含油污水的化学成分非常复杂，所含的元素种类甚多，其中最常见的有：

阳离子：$K^+$、$Na^+$、$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$、$Sr^{2+}$、$Ba^{2+}$、$Fe^{3+}$、$Fe^{2+}$等。

阴离子：$Cl^-$、$HCO_3^-$、$CO_3^{2-}$、$SO_4^{2-}$、$OH^-$等。

此外，油田污水中还含有一些特殊的化学成分：有机物质、烃类物质、微量元素、细菌、硫化氢、溶解氧等。

3．类型划分 —— 苏林分类法

苏林分类法是根据水中$Na^+$（包括$K^+$）和$Cl^-$的当量比，利用水中正、负离子的化合顺序，以水中某种化合物出现的趋势命名地层水类型。如表1-1所示。

**表1-1 苏林成因系数法划分水型**

| 当量比 | 成因系数 | 水型 | 环境特点 |
|---|---|---|---|
| $(Na^+ + K^+)/Cl^- > 1$ | $[(Na^+ + K^+) - Cl^-]/SO_4^{2-} > 1$ | 重碳酸钠型 | 大陆环境（油、气田水） |
| | $[(Na^+ + K^+) - Cl^-]/SO_4^{2-} < 1$ | 硫酸钠型 | 大陆冲刷环境、地面 |
| $(Na^+ + K^+)/Cl^- < 1$ | $[Cl^- - (Na^+ + K^+)]/Mg^{2+} > 1$ | 氯化钙型 | 深层封闭环境 |
| | $[Cl^- - (Na^+ + K^+)]/Mg^{2+} < 1$ | 氯化镁型 | 海洋环境，海水 |

4．pH值

含油污水的pH值是判断腐蚀与结垢趋势的重要因素之一。因为某些水垢的溶解度与水的pH值有密切的关系，一般来讲，水的pH值越高，结垢的趋势就越大。但腐蚀与结垢往往是一对矛盾体，结垢趋势减小的同时，水的腐蚀性往往会增加。大多数油田含油污水的pH值在5～8之间，但是当有硫化氢和二氧化碳溶于水中时，因为它们都是酸性气体，能使水的pH值降低。

5. 浊度与悬浮固体含量

浊度是水的“混浊”程度的一个量度，浊度高意味着水是不洁净的，含有较多的悬浮固体。水的浊度高也意味着堵塞注入地层的可能性大。因此浊度的监测也是一个重要的水质控制指标。也可通过水的浊度测定来监视过滤器的性能。在已知体积的油田含油污水中，用薄膜过滤器过滤出来的固体质量是估计水的结垢堵塞趋势的一个重要依据。常用的是平均孔径为0.45 μm的纤维树脂微孔薄膜过滤器。

6. 温度

水温将影响水的结垢趋势、水的pH值以及气体在水中的溶解度，水温对腐蚀也有一定的影响，一般情况下，温度升高，腐蚀将加剧。

7. 细菌总数

油田含油污水中细菌的存在，既能引起腐蚀，又可能引起堵塞地层，因此需要监测细菌的生长情况。目前，要求测定的细菌指标有硫酸盐还原菌（SRB）、腐生菌（TGB）和铁细菌三项。

8. 含油量

污水中含油，可以作为一些固体的良好粘合剂，还能产生“乳状块”，不仅会降低注水效率，还会增加油层的堵塞，因此需要有效的控制污水中的含油量。

9. 溶解氧

溶解氧对污水的腐蚀性、结垢和堵塞地层都有明显的影响。它不仅直接影响水对金属的腐蚀，而且如果水中含有溶解的铁离子，氧气进入系统后就会生成不溶性的铁的氧化物沉淀，从而造成地层堵塞。当溶解氧和硫化氢等并存时，就会加剧腐蚀。

10. 硫化物

含油污水中的硫化物可能是自然存在于水中的，也可能是水中存在的硫酸盐还原菌（SRB）产生的。硫化物的存在将加剧腐蚀，也可能对堵塞地层产生一定的影响，因为硫化亚铁（FeS）既是一种腐蚀产物，也是一种潜在的地层堵塞物。

## 三、注入水水质标准

1. 水质基本要求

(1) 水质稳定，与地层水相混不产生沉淀。

(2) 水注入地层后不使粘土矿物产生水化膨胀或混浊。

(3) 注入水中不得携带大量悬浮物，以防堵塞注水井渗滤端面及渗流孔道。

(4) 对注水设备腐蚀性小。

(5) 当采用两种水源混合注水时，应首先进行室内试验，证实两种水的配伍性好，对油层无伤害时才可注入。

2. 水质推荐指标

由于油层性质的差异，不同油藏对注入水水质的具体要求指标不尽相同。SY/T5329—94 对水质的推荐指标为：

(1) 推荐水质主要控制指标如表 1-2 所示。



**表 1-2 推荐水质主要控制指标**

| 注入层平均空气渗透率/$\mu m^2$ | | <0.10 | | | 0.10~0.60 | | | >0.60 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 标准分级 | | A1 | A2 | A3 | B1 | B2 | B3 | C1 | C2 | C3 |
| 控制指标 | 悬浮固体含量/(mg·L$^{-1}$) | ≤1.0 | ≤2.0 | ≤3.0 | ≤3.0 | ≤4.0 | ≤5.0 | ≤5.0 | ≤7.0 | ≤10.0 |
| | 悬浮物颗粒直径中值/μm | ≤1.0 | ≤1.5 | ≤2.0 | ≤2.0 | ≤2.5 | ≤3.0 | ≤3.0 | ≤3.5 | ≤4.0 |
| | 含油量/(mg·L$^{-1}$) | ≤5.0 | ≤6.0 | ≤8.0 | ≤8.0 | ≤10.0 | ≤15.0 | ≤15.0 | ≤20 | ≤30 |
| | 平均腐蚀率/(mm·a$^{-1}$) | <0.076 | | | | | | | | |
| | 点腐蚀 | A1,B1,C1 级：试片各面都无点腐蚀<br>A2,B2,C2 级：试片有轻微点腐蚀<br>A3,B3,C3 级：试片有明显点腐蚀 | | | | | | | | |
| | SRB 菌/(个/mL) | 0 | <10 | <25 | 0 | <10 | <25 | 0 | <10 | <25 |
| | 铁细菌/(个/mL) | $n \times 10^2$ | | | $n \times 10^3$ | | | $n \times 10^4$ | | |
| | 腐生菌/(个/mL) | $n \times 10^2$ | | | $n \times 10^3$ | | | $n \times 10^4$ | | |

注：(1) $1 < n < 10$。

(2) 清水水质指标中去掉含油量。

(2) 注入水水质辅助性指标：

包括溶解氧、硫化氢、侵蚀性二氧化碳、铁离子、pH 值等。如果水质的主要控制指标已达到注水要求，注水又比较顺利，可以不考虑辅助性指标；如果达不到要求，为了查其中原因可进一步检测辅助性指标。

油田采出水中溶解氧浓度最好小于 0.05 mg/L，不能超过 0.10 mg/L。清水中的溶解氧要小于 0.50 mg/L。

油田采出水中硫化氢浓度应小于 2.0 mg/L。

侵蚀性二氧化碳应在 $-1.0 \leqslant C_{CO_2} \leqslant 1.0$ mg/L，大于零时可溶解碳酸钙对注水设备有腐蚀，小于零时有碳酸钙沉淀出现。

水中总铁含量应小于0.5 mg/L。
注入水的滤膜系数应大于15。
注入水的结垢率应小于3%。

## 第二节　水质改性的必要性

### 一、水质改性的概念

通过调整污水的pH值，使污水的pH值由弱酸性改变为弱碱性，调整水体中阴、阳离子的比例，使$HCO_3^-$不断离解为$CO_3^{2-}$和$H^+$，大量的$CO_3^{2-}$与$Ca^{2+}$反应生成$CaCO_3$沉淀，$Fe^{3+}$生成$Fe(OH)_3$沉淀，利用絮凝剂的网捕作用，与系统中的悬浮固体等杂质一同快速沉降，从系统中排出。它是一项变地下结垢为地面结垢，有利于破乳除油，有利于控制腐蚀，有利于水体稳定，从而提高注入水质量的水体改造技术。水质改性起到了改造水体、稳定水体、优化水质，以治代防的作用。

### 二、水质改性的必要性

国内大部分油田的水质处理采用二段式或者三段式污水处理流程，即自然沉降、絮凝除杂、滤罐过滤等。但是随着油田开发进入中后期，综合含水递增，采油用药剂增多，污水量加大，加之污水水性的变化，污水处理的难度越来越大，不但污水中的细小悬浮固体难以去除，而且腐蚀结垢越来越严重。单纯投加絮凝剂、缓蚀剂等水质处理剂已经不能满足水质处理要求，特别是对于中低渗油田的注水影响深远。中原油田1995年陆续对他们的污水处理站实施了水质改性工程，注水水质有了质的飞跃，注水稳油见到明显效果。

临盘是胜利油田的西部油田，共有临盘、临南、商河及江家店四个直属油田。其中临南、商河及江家店油田属于中低渗透油田，甚至有的区块是超低渗透，而临东与盘河油田也有部分低渗透区块。随着开发的延续，污水矿化度逐年升高，处理难度加大，水质状况越来越差，到1998年以后更加恶化，就像多米诺骨牌一样，相应地给注水系统带来一系列的问题。

1．污水矿化度高、成垢离子含量高且呈逐年上升趋势

各油田污水水质气分析见表1-3。

表 1-3　各油田污水水质全分析汇总表

| 油田 | 时间 | $Cl^-$ | $Na^+ + K^+$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $SO_4^{2-}$ | $HCO_3^-$ | $CO_3^{2-}$ | 总矿化度 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | mg/L | mg/L | mg/L | mg/L | mg/L | mg/L | mg/L | mg/L |
| 商河 | 1995 | 16 767 | 9 562 | 918 | 207 | 0 | 379 | | 27 833 |
| | 2004 | 19 392 | 11 038 | 1 251 | 191 | 58 | 560 | | 32 530 |
| 临南 | 1995 | 22 097 | 12 555 | 1 402 | 170 | 0 | 450 | 0 | 36 674 |
| | 2004 | 26 137 | 14 595 | 1 969 | 202 | 238 | 438 | 0 | 43 579 |
| 临盘 | 1995 | 22 901 | 12 922 | 1 312 | 284 | 0 | 340 | 0 | 37 759 |
| | 2004 | 25 463 | 14 299 | 1 535 | 323 | 26 | 372 | 0 | 42 018 |

2. 注入水水质严重超标

临南联合站回注污水水质指标见表 1-4。

表 1-4　临南联合站回注污水水质指标

| 项目 / 时间/年 | 悬浮固体 | 含油量 | SRB | TGB | 铁细菌 | 溶解氧 | 总铁 | 平均腐蚀率 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | mg/L | mg/L | 个/mL | 个/mL | 个/mL | mg/L | mg/L | mm/L |
| 部颁 B3 类标准 | ≤5 | ≤15 | < 25 | $n \times 10^2$ | $n \times 10^2$ | ≤0.05 | ≤0.5 | < 0.076 |
| 1999 | 14.4 | 35.3 | 100 | 100 | 10 | 0.01 | 3.2 | 0.978 0 |
| 2000 | 11.0 | 36.7 | 100 | 100 | 10 | 0.01 | 6.8 | 0.534 4 |

低渗透油藏对注入水水质要求较高，如果水质差，将对地层造成极大的伤害，堵塞油层，造成注不进水、采不出油的恶果，而临南、商河油田的注水水质不稳定，在大站上的滤后水表观上看起来还可以，但是到达井口以后就乌黑浑浊，水体中细菌残体、油污及其硫化亚铁等杂质聚结悬浮，对地层造成极大的伤害。注水状况令人堪忧。

3. 注水管网、注水井井筒腐蚀严重

1999 年临南滤后水平均腐蚀率为 0.978 0 mm/a，超部颁标准 12.87 倍，来水腐蚀率最高达 4.285 3 mm/a。商河滤后水平均腐蚀率为 0.947 4 mm/a。临盘滤后水 1999 年平均腐蚀率高达 2.387 1 mm/a。虽然投加了缓蚀剂，但是由于机杂、高矿化度以及成本的影响收效不大，腐蚀状况居高不下。因此导致污水处理设施腐蚀穿孔频繁，注水井油、套管腐蚀尤其严重（见图 1-1、图 1-2、图 1-3）。注水井免修期小于 1 年，超过 1 年不及时作业将造成大修。套破井数直线上升，已直

接影响到油田的稳产。注水管线使用周期平均 2 年,最短的不到 1 年。污水处理阀组、注水泵泵头、配水间阀门因腐蚀渗漏严重,更换频繁。

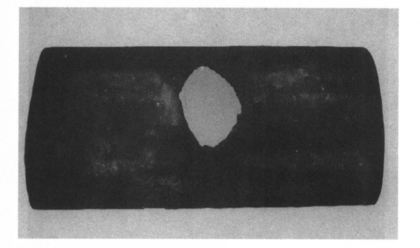


图 1-1

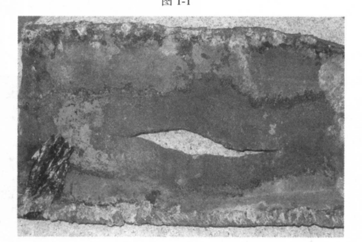


图 1-2

4. 联合站、注水管网及井筒结垢严重

注入水中存在大量的不稳定性结垢离子,存在很大的结垢趋势,如临南油田平均结垢率 4%,最高时达到 6%。联合站过滤罐的滤头经常被堵,严重影响滤罐的正常运转;注水井管柱结垢严重,造成注水压力损失增加。临南油田夏 32 水井油管结垢从上到下逐渐增厚,呈喇叭口形状,最厚处超过 10 mm(见图 1-4)。注水管线结垢集中在弯头、变径接头和闸门前后(见图 1-5),造成注输水量下降,

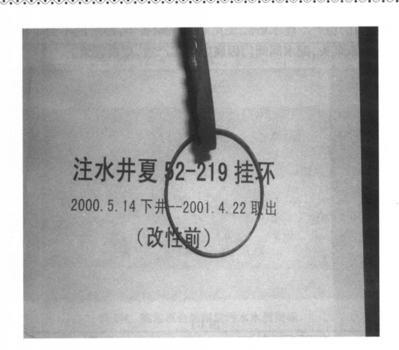



图 1-3

同时由于结垢造成垢下腐蚀。



图 1-4

5. 注水油层污染严重,注水压力升高,欠注井增多

由于结垢和机杂堵塞,注水井注水压力平均每年上升 0.5 MPa,临南油田夏



图 1-5

52 块沙三中低渗层注水压力以每年 2 MPa 的速度上升，2000 年已达 28 MPa。同时由于注入水机杂超标、油层结垢严重，欠注井解堵有效期短，平均只有 3 个月，解堵液用量大而增注的幅度小。仅临南油田注水井日欠注 1 100 $m^3$，影响注水储量 $435\times10^4$ t，占注水储量的 29.1%。

由于注水水质问题，已严重影响了低渗透油田的开发，但是由于常规污水处理流程不能彻底解决水质差的问题，必须从污水自身存在的缺陷上寻找更加先进的处理工艺。经过反复的考察与论证，临盘采油厂成为了胜利油田第一家引进水质改性技术的单位。

# 第二章　水质改性室内研究

## 第一节　水质改性机理研究

### 一、腐蚀结垢原因分析

回注污水在输送过程中，温度、压力和流速等均要发生变化，还要与管、罐内壁，井下工具等接触，条件的改变就可能导致腐蚀、结垢和细菌滋生的化学反应和生化反应发生，使水质变差。临盘采油厂采出水的矿化度高达 $3.5\times10^4$ mg/L 以上，$CO_2$ 和 $HCO_3^-$ 含量较高，污水呈弱酸性，因此随着水中游离 $CO_2$ 含量增加和 $H_2CO_3$ 的形成，促进氢的去极化作用。在高矿化度的污水中，当水中游离 $CO_2$ 存在时，水呈酸性反应，即 $CO_2 + H_2O \longrightarrow H^+ + HCO_3^-$，由于水中 $H^+$ 的量增多，就会产生氢去极化腐蚀，所以游离 $CO_2$ 腐蚀，从腐蚀电化学的观点来看，就是水中含有酸性物质而引起的氢去极化腐蚀。腐蚀的阴极反应为 $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$。弱酸性的水中，弱酸 $HCO_3^-$ 部分电离，所以随着腐蚀过程的进行，消耗掉的氢离子就会被弱酸的继续电离所补充。阳极反应为 $Fe - 2e \longrightarrow Fe^{2+}$，当温度升高时，碳酸的电离度增大，升高温度会大大促进腐蚀。随着原油不断的开采，地层污水不断产生，游离 $CO_2$ 不断地随之进入污水处理系统及注水系统，使整个污水系统的酸碱度保持相对稳定。

临南污水中 $Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$ 含量高达 2 000 mg/L，$Ca^{2+}$ 既是成垢离子，又促进 $HCO_3^-$ 的电离，同时与缓蚀、阻垢等药剂发生反应，而使药效下降；污水中 SRB 含量高，SRB 造成的腐蚀是不容置疑的，且腐蚀产物使水变黑，悬浮固体量增加。水垢的生成主要决定于盐类是否过饱和以及盐类结晶的生长过程，当水中溶解盐类的浓度低于离子的溶度积时，它们将仍然以离子状态存在于水中，一旦水中溶解盐类的浓度达到过饱和状态时，水垢就会在设备或管道内壁结晶而产生垢。由于产出污水矿化度高，含大量的 $Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$ 等离子，电离出的阴离子 $CO_3^{2-}$ 与其反应生成沉淀亦称结垢，而腐蚀结垢反应的发生反过来促使该体系进一步电离的链式反应发生，其机理如下：

$$\text{①}\qquad\qquad\qquad\qquad\text{②}$$
$$CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2CO_3 \longrightarrow \quad CO_3^{2-} + \quad H^+ \qquad FeS\downarrow$$
$$HCO_3^- \qquad + \qquad + \qquad \uparrow ⑥$$
$$Mg, Ca^{2+}, Fe^{2+} \quad Fe \qquad Fe^{2+}$$
$$③\downarrow \quad \downarrow④ \quad SRB \quad +$$
$$(Mg)CaCO_3\downarrow\ FeCO_3\downarrow\ [H] + SO_4^{2-} \longrightarrow S^{2-} + H_2O$$
$$+ \qquad ⑤$$
$$Fe^{2+}$$

## 二、水质改性的原理

1. 污水中的成垢离子提前结垢

由于污水来自不同的地层，具有较高的矿化度和机械杂质，同时含有未除干净的原油、大量的悬浮物，使污水变得异常复杂，水中的 $HCO_3^-$、游离的 $CO_2$ 和大量的细菌等在偏低的 pH 值下使水质极不稳定。采用在污水中加入碱性物质，调整污水的酸碱度，使污水中的化学平衡得以破坏，$HCO_3^-$ 不断离解为 $CO_3^{2-}$ 和 $H^+$，大量的 $CO_3^{2-}$ 与 $Ca^{2+}$ 反应生成 $CaCO_3$ 沉淀，$Fe^{3+}$ 生成 $Fe(OH)_3$ 沉淀，利用絮凝剂的网捕作用，与系统中的悬浮固体等一同快速沉降，从系统中排出，使腐蚀结垢受到抑制，形成不利于 SRB 等细菌生长的水体，水质变为稳定的水。

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$
$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \longrightarrow CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$H^- + OH^- \longrightarrow H_2O$$
$$OH^- + HCO_3^- \longrightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$
$$(Mg^{2+})Ca^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow CaCO_3\downarrow(MgCO_3\downarrow)$$

同时由于加入助凝剂，使其与污水中的成垢离子产生沉淀而去除，我们从 $CaCO_3$ 垢的形成及 $CaCO_3$ 析出曲线上可以看出，当 $Ca^{2+}$ 和 $CO_3^{2-}$ 的溶度积 $Isp \geqslant Ksp$ 时，$CaCO_3$ 就可能产生沉淀结垢，但 $CaCO_3$ 有时呈过饱和状态并不结垢，见图 2-1，这是由于介稳区存在的原因。

图 2-1 分成三个区域，在结晶曲线以上的是沉淀区；在溶解曲线以下的是溶解区；在两条曲线的区域称为介稳区。

介稳区出现的原因是晶格生长过程中，由于受到水中离子或粒子的扩散速度的影响或者说受到传质过程的控制造成的，若盐类在水中的溶解度较大，则水中溶解的离子和粒子浓度都较高，晶核形成后很容易生长，这时盐类溶解度曲线

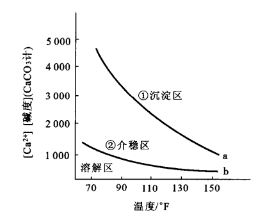



图 2-1　碳酸钙的溶解度曲线 a 和碳酸钙析出曲线 b

和晶体析出曲线基本可重合，而不会出现介稳区。但在微溶或难溶盐类的饱和溶液中，由于离子和粒子的浓度都很低，因此晶核形成后晶格并不生长，只有在离子或粒子浓度较高的过饱和溶液中，晶格才开始生长和析出晶体。所以介稳区可以认为是过饱和区，在这个区域中晶核形成但晶格并不能生长，晶体也不能析出。

2. 金属表面钝化

酸碱度对金属的腐蚀速度影响较大，pH 值由 6.0 上升时，由于$[H^+]$降低，氢的去极化过程减弱，腐蚀速度降低，当 pH≥7.0 后，腐蚀主要由氧的去极化作用控制。铁的标准电极电位为 -0.44 V，当 pH≥8.0 后，从图 2-2 中知，铁处于

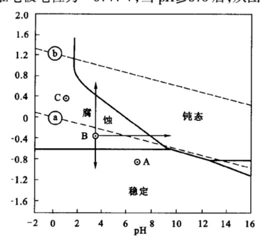



图 2-2　应用 $Fe$-$H_2O$ 体系的电位-pH 图说明 Fe 的腐蚀与防护

热力学稳定状态即进入钝化区，$Fe(OH)_3$ 膜或 $Fe_2O_3$ 的形成覆盖于金属表面，使腐蚀速度变慢，从控制腐蚀的目标来看就是要使其进入或接近钝化区域，才能够做到控制或降低腐蚀。

3．抑制硫酸盐还原菌

pH值达到7以上时，大量的 $OH^-$ 可有效抑制硫酸盐还原菌(SRB)繁殖，使细菌腐蚀受到控制。

## 三、油田污水水质改性处理药剂配方的试验研究

1．实验装置、仪器和药品

SZD-1型散射光浊度仪；722S分光光度计；SC-956型六联絮凝试验仪；BG-1型微孔薄膜过滤器；GGX-1原子吸收分光光度计；扫描电镜(S-530 HITACHI Japan)；RCC-Ⅰ型旋转挂片金属腐蚀测试仪；常规分析用仪器等。

药品为多种水处理药剂，复合碱SH系列、石灰乳助凝剂CH系列、混凝剂AN系列，稳定剂YN系列，分析测试用各种试剂、细菌瓶、测试管等。

2．实验方法及步骤

本试验对多种PH调整剂、石灰乳助凝剂、无机絮凝剂、不同分子量的有机高分子絮凝剂等进行研究筛选，选出较好的处理剂配方，确定最佳的处理条件，筛选出合适的药剂配方，处理方法等。

3．处理药剂筛选实验结果

选取现在油田污水，在室内进行了大量的药剂配方试验，通过调整不同的pH值及不同的加药量进行对比试验，试验结果见表2-1、表2-2。

**表2-1　工业污水处理药剂配方筛选结果**

污水含油：28.7 mg/L，pH = 6.5，处理温度45～50 ℃，水样量500 mL

| 编号 | 处理工艺 | 处理效果描述 |
|---|---|---|
| 1 | 污水 $\xrightarrow[pH=7.5]{SH-1}$ 乳白色沉降 $\xrightarrow[搅拌]{AN-1}$ 沉降 | 产生乳白色沉淀，5 s后渣体积较大，水略浑 |
| 2 | 污水 $\xrightarrow[pH=7.5]{SH-1}$ 乳白色沉降 $\xrightarrow[搅拌]{CH-1}$ 沉降 | 产生乳白色沉淀，5 s后渣体积较少，水略浑 |
| 3 | 污水 $\xrightarrow[pH=7.5]{SH-2}$ 微黄色沉降 $\xrightarrow[搅拌]{CH-1}$ 沉降 | 浅黄色沉淀，5 s后渣体积较小，絮状物密实，水中有小颗粒悬浮物 |



续表 2-1

| 编号 | 处理工艺 | 处理效果描述 |
|---|---|---|
| 4 | 污水 $\xrightarrow[pH=7.5]{SH-1}$ $\xrightarrow[搅拌]{CH-1}$ $\xrightarrow[搅拌]{AN-3}$ 沉降 | 乳白色絮状沉淀,体积较大,水较清 |
| 5 | 污水 $\xrightarrow[pH=9.0]{CH-2}$ $\xrightarrow[搅拌]{AN-2}$ 沉降 | 絮状物大,絮状沉淀沉降快,结实成团,水质较清 |
| 6 | 污水 $\xrightarrow[pH=7.5]{SH-1}$ $\xrightarrow[搅拌]{CH-1}$ $\xrightarrow[搅拌]{AN-2}$ 沉降 | 絮状沉淀沉降快,蔬松,渣量体积小,水较清 |
| 7 | 污水 $\xrightarrow[pH=8.0]{SH-1}$ $\xrightarrow[搅拌]{AN-2}$ 沉降 | 乳白色絮状沉淀沉降快,蔬松,体积大,水清 |
| 8 | 污水 $\xrightarrow[pH=8.0]{SH-C}$ $\xrightarrow[搅拌]{AN-2}$ 沉降 | 灰白色沉淀沉降快,渣体积大,水较清,悬浮颗粒少 |
| 9 | 污水 $\xrightarrow[pH=8.0]{SH-1}$ $\xrightarrow[搅拌]{CH-1}$ $\xrightarrow{AN-1}$ 沉降 | 乳白色絮状沉淀,水较清,渣体积大 |
| 10 | 污水 $\xrightarrow[pH=8.0]{SH-2}$ $\xrightarrow[搅拌]{CH-1}$ $\xrightarrow[搅拌]{AN-1}$ 沉降 | 灰白色絮状沉淀,水较清,渣体积适中 |
| 11 | 污水 $\xrightarrow[pH=8.0]{SH-2}$ $\xrightarrow[搅拌]{AN-2}$ 沉降 | 絮状沉淀沉降慢,水浑浊 |
| 12 | 污水 $\xrightarrow[pH=7.5]{SH-2}$ $\xrightarrow[搅拌]{CH-2}$ $\xrightarrow[搅拌]{AN-2}$ 沉降 | 水浑、渣量小,沉降中等,水中有少量浮渣 |
| 13 | 污水 $\xrightarrow[搅拌]{SH-2}$ $\xrightarrow[pH=9.0]{CH-2}$ $\xrightarrow[搅拌]{AN-2}$ 沉降 | 灰色絮状沉淀沉降快,水较清,渣成团状 |
| 14 | 污水 $\xrightarrow[搅拌]{SH-2}$ $\xrightarrow[pH=8.0]{CH-2}$ $\xrightarrow[搅拌]{AN-1}$ 沉降 | 絮状沉淀沉降快,水中小颗粒多,渣量少,水略浑 |
| 15 | 污水 $\xrightarrow[搅拌]{SH-2}$ $\xrightarrow[pH=8.0]{CH-2}$ $\xrightarrow[搅拌]{AN-3}$ 沉降 | 沉降快,渣量少,水较清 |
| 16 | 污水 $\xrightarrow[搅拌]{SH-2}$ $\xrightarrow[pH=8.5]{CH-2}$ $\xrightarrow[1\ mL]{AN-3}$ 沉降 | 絮状沉淀沉降快,渣少,水较清 |

**表 2-2　工业污水处理配方筛选结果**(条件同表 2-1)

| 编号 | 处理工艺 | 处理效果描述 |
|---|---|---|
| 17 | $\text{污水}\xrightarrow[\text{搅拌}]{SH-2}\xrightarrow[pH=8.0]{CH-2}\xrightarrow[\text{搅拌}]{AN-2}\text{沉降}$ | 絮状沉淀沉降快,水中有少量小颗粒,干渣量0.38‰ |
| 18 | $\text{污水}\xrightarrow[\text{搅拌}]{SH-2}\xrightarrow[pH=8.5]{CH-2}\xrightarrow[\text{搅拌}]{AN-3}\text{沉降}$ | 沉降快,水清,干渣量0.41‰ |
| 19 | $\text{污水}\xrightarrow[\text{搅拌}]{SH-2}\xrightarrow[pH=8.0]{CH-2}\xrightarrow[\text{搅拌}]{AN-1}\text{沉降}$ | 絮状沉淀沉降快,水清,渣量少,结实,干渣量0.28‰ |
| 20 | $\text{污水}\xrightarrow[\text{搅拌}]{SH-2}\xrightarrow[pH=9.0]{CH-2}\xrightarrow[\text{搅拌}]{AN-1}\text{沉降}$ | 絮状沉淀沉降快,渣量大,水中有少量小颗粒,干渣量0.56‰ |
| 21 | $\text{污水}\xrightarrow[\text{搅拌}]{CN-1}\xrightarrow[pH=8.0]{CH-1}\xrightarrow[\text{搅拌}]{AN-2}\text{沉降}$ | 沉淀絮状物小,沉降慢,水中悬浮物较多 |
| 22 | $\text{污水}\xrightarrow[\text{搅拌}]{CN-1}\xrightarrow[pH=9.0]{CH-1}\xrightarrow[\text{搅拌}]{AN-2}\text{沉降}$ | 沉淀颗粒大,沉降快,水清 |
| 23 | $\text{污水}\xrightarrow[\text{搅拌}]{SH-2}\xrightarrow[pH=8.0]{CN-1}\xrightarrow[\text{搅拌}]{CH-1}\xrightarrow{AN-2}\text{沉降}$ | 沉淀絮状物小,水中小颗粒多,水浑 |
| 24 | $\text{污水}\xrightarrow[\text{搅拌}]{CN-1}\xrightarrow[pH=9.5]{CH-1}\xrightarrow[\text{搅拌}]{AN-4}\text{沉降}$ | 絮状物大,沉降快,水较清,水中有少量悬浮物,沉降慢 |
| 25 | $\text{污水}\xrightarrow[\text{搅拌 }pH=9.0]{CN-1}\xrightarrow[\text{搅拌}]{AN-4}\text{沉降}$ | 絮状物大,沉降迅速,水清,渣量少 |
| 26 | $\text{污水}\xrightarrow[\text{搅拌}]{SH-2}\xrightarrow[pH=8.0]{CH-4}\xrightarrow[\text{搅拌}]{AN-3}\text{沉降}$ | 絮状沉淀沉降快,渣少,水清 |
| 27 | $\text{污水}\xrightarrow[\text{搅拌}]{S-N}\xrightarrow[pH=8.5]{CH-2}\xrightarrow[\text{搅拌}]{AN-4}\text{沉降}$ | 絮状沉淀沉降快,渣量适中,水清 |
| 28 | $\text{污水}\xrightarrow[\text{搅拌}]{S2-N}\xrightarrow[pH=8.0]{CH-2}\xrightarrow[\text{搅拌}]{AN-4}\text{沉降}$ | 絮状沉淀沉降快,水极清,渣量大,蔬松 |
| 29 | $\text{污水}\xrightarrow[\text{搅拌}]{S2-N}\xrightarrow[pH=9.0]{CH-2}\xrightarrow[\text{搅拌}]{AN-4}\text{沉降}$ | 渣沉降快,体积小,水清,渣成团结实,水清 |

续表 2-2

| 编号 | 处理工艺 | 处理效果描述 |
| --- | --- | --- |
| 30 | 污水 $\xrightarrow[\text{搅拌}]{\text{S-N2}}$ $\xrightarrow[\text{pH=8.5}]{\text{CH-2}}$ $\xrightarrow[\text{搅拌}]{\text{AN-4}}$ 沉降 | 渣成团,体积小,水清 |
| 31 | 污水 $\xrightarrow[\text{搅拌}]{\text{SH-3}}$ $\xrightarrow[\text{pH=8.5}]{\text{CH-2}}$ $\xrightarrow[\text{搅拌}]{\text{AN-4}}$ 沉降 | 絮状大,沉降快,水清,渣少,水中悬浮物少 |
| 32 | 污水 $\xrightarrow[\text{搅拌}]{\text{SH-3}}$ $\xrightarrow[\text{pH=8.0}]{\text{CH-2}}$ $\xrightarrow[\text{搅拌}]{\text{AN-4}}$ 沉降 | 渣体积小,结实,沉降快,水清 |
| 34 | 污水 $\xrightarrow[\text{搅拌}]{\text{CH-2}}$ $\xrightarrow[\text{pH=10}]{\text{AN-4}}$ 沉降 | 絮状物大,沉降快,体积大,少量渣上浮后下沉 |

从表 2-2 可以看出,污水经处理后水质大为改善,通过改变各种药剂组合及加入量、药剂间隔时间等进一步筛选处理药剂,结果见表 2-3。

**表 2-3 污水处理方案影响因素实验结果**

污水含油 28.7 mg/L, pH = 6.5, $T$ = 50 ℃,处理水量 500 mL

| 实验编号 | pH 值 | 第一剂品种及加量/mL | 第二剂品种及加量/mL | 一、二剂加药间隔/s | 第三剂品种及加量/mL | 二、三剂加药间隔/s | 上层清水浊度 | 渣体积/mL | 滤前含油 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 3.1 | 8.0 | SH-2<br>2.5 | CH-2<br>2 | 30 | AN-1<br>4 | 60 | 11.3 | 25 | 19.7 |
| 3.2 | 8.0 | SH-2<br>2.5 | CH-2<br>2 | 45 | AN-2<br>4 | 50 | 9.5 | 19 | 8.3 |
| 3.3 | 8.5 | S-N<br>1.8 | CH-2<br>2 | 45 | AN-2<br>4 | 60 | 7.3 | 21 | 5.9 |
| 3.4 | 8.5 | SH-1<br>10 | CH-1<br>20 | 45 | AN-1<br>4 | 55 | 8.6 | 24 | 6.8 |
| 3.5 | 9.0 | SH-1<br>10 | CH-2<br>4 | 30 | AN-2<br>4 | 60 | 4.2 | 23 | 7.2 |
| 3.6 | 8.0 | CH-2<br>4 | AN-2<br>5 | 60 | | | 7.8 | 27 | 10.1 |
| 3.7 | 8.0 | SH-3<br>1.8 | CH-2<br>4 | 40 | AN-2<br>5 | 60 | 6.9 | 19.5 | 7.3 |

续表 2-3

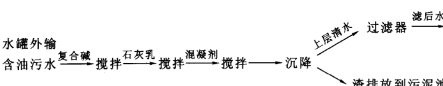
| 实验编号 | pH值 | 第一剂品种及加量/mL | 第二剂品种及加量/mL | 一、二剂加药间隔/s | 第三剂品种及加量/mL | 二、三剂加药间隔/s | 上层清水浊度 | 渣体积/mL | 滤前含油 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3.8 | 9.0 | CH－2<br>6 | AN－2<br>5 | 60 | | | 5.4 | 17 | 6.5 |
| 3.9 | 8.5 | SH－3<br>1.8 | CH－2<br>2 | 45 | AN－2<br>2.5 | 60 | 8.3 | 21.3 | 6.3 |
| 3.10 | 9.0 | SH－3<br>1.8 | CH－2<br>2.5 | 45 | AN－1<br>2.5 | 60 | 4.5 | 22.3 | 4.69 |
| 3.11 | 9.5 | SH－3<br>1.8 | CH－2<br>3 | 45 | AN－2<br>2.5 | 60 | 2.0 | 19.7 | 3.28 |
| 3.12 | 10.0 | SH－3<br>1.8 | CH－2<br>4 | 45 | AN－2<br>2.5 | 60 | 0.9 | 35 | 3.1 |
| 3.13 | 8.0 | DH－1<br>1 | CH－2<br>2 | 60 | AN－2<br>2.5 | 60 | 9.3 | 18.3 | 7.9 |
| 3.14 | 8.5 | NH－1<br>2 | CH－2<br>2 | 45 | AN－2<br>2.5 | 60 | 7.9 | 35.3 | 8.4 |
| 3.15 | 8.5 | SH－4<br>2 | CH－2<br>2 | 45 | AN－2<br>2.5 | 60 | 6.3 | 17.3 | 6.5 |
| 3.16 | 9.0 | SH－3<br>1.8 | CH－2<br>2.5 | 45 | AN－4<br>2 | 60 | 4.3 | 14 | 5.1 |
| 3.17 | 8.5 | SH－3<br>1.8 | CH－2<br>2.5 | 45 | AN－4<br>2.5 | 60 | 3.5 | 16 | 4.8 |
| 3.18 | 9.5 | SH－3<br>1.8 | CH－2<br>3 | 45 | AN－4<br>2.5 | 60 | 3.9 | 24 | 4.5 |
| 3.19 | 10 | SH－3<br>1.8 | CH－2<br>4 | 45 | AN－4<br>3 | 60 | 1.6 | 26 | 3.1 |
| 3.20 | 9.3 | SH－3<br>1.8 | CH－2<br>3.0 | 45 | AN－4<br>2.5 | 60 | 1.8 | 22 | 4.2 |
| 3.21 | 9.1 | SH－3<br>1.8 | CH－2<br>2.5 | 45 | AN－4<br>2.5 | 60 | 2.1 | 19 | 4.9 |

续表 2-3

| 实验编号 | pH 值 | 第一剂品种及加量/mL | 第二剂品种及加量/mL | 一、二剂加药间隔/s | 第三剂品种及加量/mL | 二、三剂加药间隔/s | 上层清水浊度 | 渣体积/mL | 滤前含油 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3.22 | 9.2 | SH－3 1.8 | CH－2 2.7 | 45 | AN－4 2.5 | 60 | 1.9 | 17 | 4.7 |
| 3.23 | 8.7 | SH－3 1.8 | CH－2 2.6 | 45 | AN－4 2.5 | 60 | 2.1 | 15 | 6.1 |

从实验结果可以看出，药剂复配处理效果明显改善，但有些药剂处理后，水中小颗粒多，沉降慢；pH 越高，产生渣量越大。因此，使用复合碱 SH－3、石灰乳 CH－2、混凝剂 AN－4 配合处理污水，效果较好，尤其是滤前污水沉降后，其浊度、含油等较低，渣量适中，药剂成本较低。为了保持水质稳定，在滤后水中投加稳定剂 YN 系列药剂。

根据室内试验结果及各种因素综合考虑，确定加药方案为：




在上述加入的药剂中，复合碱 SH 系列主要是用于调节污水的 pH 值，石灰乳 CH 系列在调节污水 pH 的基础上，参与污水中的化学反应，生成 $CaCO_3$ 沉淀，混凝剂 AN 系列主要是使 $CaCO_3$ 沉淀物凝聚成较大颗粒易于沉降，YN 系列主要作用是稳定水质，防止处理后的水产生结垢现象。

## 四、改性水的 pH 值优选

在一般情况下，腐蚀结垢是一对相互矛盾的统一体，水的 pH 值低，腐蚀严重，结垢倾向小；pH 值高，腐蚀性小，结垢倾向增加，提高水的碱度，将会从溶解区穿过介稳区进入沉淀区，从而出现沉淀而结垢。而且，pH 值提得越高，所用药剂的成本越高。因此，应当优选出现场应用的最佳 pH 值范围。以下实验采用的介质均为临南油田污水。

*1. 放置时间对来水 pH 值的影响*

将临南来水放置于室内，每隔一定时间测定水样的 pH 值，结果见图 2-3。

从图 2-3 中可以看到，临南来水在放置状态下，其 pH 值在最初的 40 h 逐渐升高至接近中性，以后基本不再变化。使用电感耦合等离子发射光谱仪（ICPS）

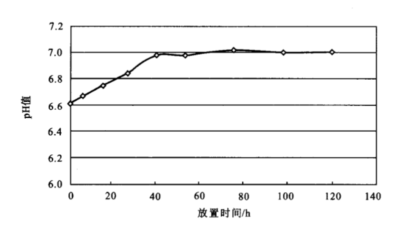



图 2-3 临南来水 pH 值随放置时间的变化

测定了新鲜临南来水和放置 10 d 后的临南来水的主要离子含量,结果见表 2-4。

**表 2-4 不同放置时间的临南来水的主要离子含量*** (单位:mg/L)

| 放置时间 | 离子名称 | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $K^+$ | $Na^+$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Sr^{2+}$ | $Ba^{2+}$ | 总 Fe | 总 S |
| 0 d | 236.7 | 15 142 | 1 903 | 188 | 187.4 | 10.2 | 8.65 | 36.14 |
| 10 d | 240.3 | 15 138 | 1 896 | 189 | 186.1 | 8.58 | 0.161 | 36.45 |

* 取样日期为 2003 年 9 月 13 日。

从表 2-4 可以看到,临南来水放置 10 d 后,除总 Fe 明显降低以外,其他主要离子含量变化不大。

2. pH 值与腐蚀速度的关系

取一系列的临南来水 800 mL,使用石灰乳悬浮体(取样时间 2004 年 11 月 22 日,经酸碱滴定分析,有效含量 12.58%)和复合碱(取样时间 2004 年 11 月 22 日,经酸碱滴定分析,氢氧化钠有效含量 26.9%)将来水调至不同的 pH 值,使用腐蚀电化学方法测定不同 pH 值的来水对钢铁的腐蚀速度。依据美国 ASTMG3—89(94)《腐蚀试验中电化学测试方法》标准进行。试验仪器采用美国 EG&G—PARC 交流阻抗测试系统。

利用斜率外推法,对测得的塔非尔 Tafel 曲线进行处理,得到体系腐蚀电流密度。

研究电极:材质为 $A_3$ 钢,表面积为 4.65 $cm^2$,工作面用金相砂纸磨至镜面,用水清洗,无水乙醇擦拭凉干,放入电解池中,待自然腐蚀电位稳定后进行测试。

辅助电极:石墨棒,参比电极:饱和甘汞电极,饱和 KCl 作盐桥。测试温度:

50 ℃。

采用动电位扫描法，扫描幅度为 Ecorr ± 150 mV，扫描速度为 0.116 mV/s。试验结果见表 2-5。以表中的数据作图得图 2-4。

**表 2-5　临南来水在不同 pH 值下的腐蚀速度**

| pH 值 | 6.67 | 7.12 | 7.56 | 7.85 | 8.64 | 9.00 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 腐蚀速度/($\mu A \cdot cm^{-2}$) | 269.9 | 195.7 | 104.5 | 92.6 | 70.3 | 65.7 |

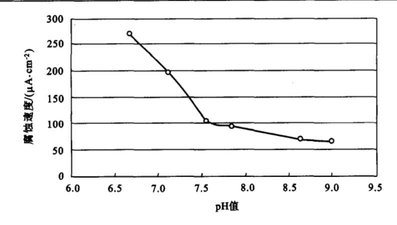



图 2-4　不同 pH 值的污水对 A3 钢腐蚀速度的影响

从图 2-4 中可以看到，随着 pH 值的增加，污水的腐蚀性是逐渐减小的，特别是在 pH 值小于 7.5 时，污水的腐蚀性减小幅度大。当 pH 值大于 7.5 以后，污水的腐蚀性随 pH 值的增加，其减小程度变缓。

因此，单纯从腐蚀程度考虑，污水改性后的 pH 值越高越好。

3．pH 值与污泥量的关系

(1) 使用石灰乳调节 pH 值时的污泥量

取一系列的污水 800 mL 在 50 ℃下恒温，然后加入不同量的石灰乳，搅拌。再加入相同量的混凝剂溶液，缓慢搅匀，在 50 ℃恒温静置 3 h 后使用离心法将污泥富集，快速洗涤后烘干称重，计算污泥的质量，由此计算不同 pH 值下所生成的污泥量。试验结果见表 2-6。由表中数据作图得图 2-5。

**表 2-6　使用助凝剂调节 pH 值时所产生的污泥量**

| 石灰乳加量/($g \cdot L^{-1}$) | 0 | 0.137 5 | 0.250 0 | 0.875 0 | 1.156 | 1.550 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| pH 值 | 6.67 | 7.12 | 7.14 | 7.56 | 7.96 | 8.64 |
| 污泥量/($g \cdot L^{-1}$) | 0 | 0.213 8 | 0.304 9 | 0.477 9 | 0.684 2 | 0.965 4 |

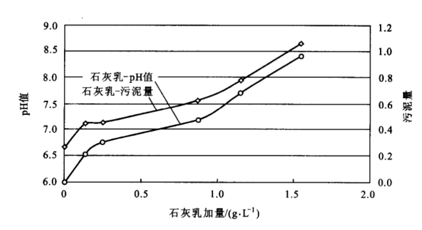



图 2-5　临南来水中不同石灰乳加量的 pH 值及产生的污泥量

由图 2-5 可以看到,在污水中添加石灰乳引起的 pH 值及污泥量的变化趋势是相同的,即添加石灰乳的量越多,污水的 pH 值越高,污泥量也越大。

另外从图 2-5 中还可以看到,石灰乳的加量在超过约 0.9 g/L 以后(也即 pH 值在超过 7.5 以后),产生的污泥量明显增加。

(2) 使用复合碱调节 pH 值时的污泥量

若改用复合碱调节污水的 pH 值(仅在高 pH 值下采用),方法同石灰乳法。先添加 0.70 g 石灰乳于 800 mL 的临南来水中,调节来水的 pH 值至 7.56,然后滴加定量的复合碱溶液(现场复合碱溶液稀释 10 倍得到),按石灰乳法进行污泥量的测定。结果见表 2-7。由表中数据作图得图 2-6。

**表 2-7　使用复合碱调节 pH 值时所产生的污泥量**

| 复合碱加量 * /($g·L^{-1}$) | 0 | 0.062 5 | 0.010 | 0.015 | 0.202 |
|---|---|---|---|---|---|
| pH 值 | 7.56 | 7.90 | 8.17 | 8.62 | 9.13 |
| 污泥量/($g·L^{-1}$) | 0.477 9 | 0.492 5 | 0.491 0 | 0.501 4 | 0.507 0 |

* 稀释 10 倍后的现场复合碱溶液的质量浓度。

从图 2-6 中可以看出两点:

① 复合碱的添加明显提高污水的 pH 值,提高的幅度比石灰乳要大;

② 复合碱的增加不明显增加污泥量,或者说在所考察的 pH 值范围内,增加复合碱的含量对污泥的形成不构成明显影响。这与石灰乳的表现也不同。

同时由于采用复合碱和石灰乳及混凝剂复合处理工艺,药品与水中的有害化学成分发生化学反应而生成 $CaCO_3$ 沉淀,生成的絮体钒花大,除油彻底,沉降速度快、时间短,提高了单元设备的运行效果和效率。因此污水改性采用复合碱

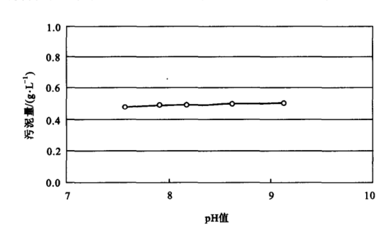



图 2-6 污水在不同 pH 值下产生的污泥量

+石灰乳+混凝剂综合效益好。

4. pH 值与结垢趋势的关系

(1) 临南来水在不同 pH 值下的结垢趋势预测

取一系列的临南来水 200 mL 在 50 ℃下恒温,然后加入不同量的石灰乳和/或复合碱,搅拌。再加入相同量的混凝剂溶液,缓慢搅匀,在 50 ℃恒温静置 3 h 后使用滤膜过滤器滤出清液,测定清液的 pH 值。使用电感耦合等离子发射光谱仪(ICPS)和容量分析法测定清液中离子含量,结果见表 2-8。

**表 2-8 不同 pH 值的临南来水主要离子含量**(单位:mg/L)

| pH 值 | 离子名称 | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 总 Fe | 总 S | $Sr^{2+}$ | $Ba^{2+}$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $HCO_3^-$ | $CO_3^{2-}$ |
| 6.67* | 8.10 | 28.53 | 238.7 | 15.9 | 1 805 | 178 | 379.8 | 0 |
| 7.10 | 0.92 | 27.89 | 236.0 | 14.5 | 1 758 | 181 | 339.7 | 0 |
| 7.24 | 0.313 | 28.45 | 232.8 | 14.2 | 1 754 | 183 | 324.9 | 0 |
| 7.56 | 0.184 | 28.52 | 238.6 | 14.2 | 1 755 | 180 | 293.6 | |
| 7.83 | 0.054 | 27.65 | 234.1 | 13.2 | 1 751 | 179 | 264.9 | 0 |
| 8.18 | 0.035 | 27.66 | 227.5 | 13.8 | 1 727 | 178 | 253.0 | 0 |
| 8.54 | 0.000 | 28.14 | 232.5 | 14.0 | 1 751 | 179 | 214.7 | 11.0 |
| 8.96 | 0.000 | 29.33 | 231.4 | 14.1 | 1 746 | 179 | 155.3 | 25.5 |
| 9.28 | 0.000 | 27.89 | 233.1 | 13.9 | 1 742 | 182 | 138.0 | 33.9 |

* 临南来水原水,未加石灰乳和复合碱。

从表 2-8 中可以看到，污水改性至不同 pH 值后，离子含量变化最大的是总 Fe 和 $HCO_3^-$（或 $CO_3^{2-}$）的含量，其他结垢离子变化不大。污水改性至弱碱性以后，总 Fe 含量降低至接近于 0。污水改性后的 pH 值升高，$HCO_3^-$ 含量逐渐降低，并开始（pH 超过 8.18 以后）生成 $CO_3^{2-}$。

由于 pH 值主要影响碳酸钙垢的形成，因此具体讨论不同 pH 值条件下的碳酸钙垢的结垢趋势。

碳酸钙垢的结垢趋势按饱和指数法预测。

饱和指数法按下式计算：

$$SI = p_H - K - p_{Ca} - p_{AlK}$$

式中　$SI$——饱和指数；

$p_H$——水样的 pH 值；

$K$——修正系数，由离子强度与水温度的关系曲线查得；

$p_{Ca}$——$Ca^{2+}$（mol/L）浓度的负对数；

$p_{AlK}$——总碱度（mol/L）的负对数，由下式算出：

$$p_{AlK} = -\lg(2CO_3^{2-} + HCO_3^-)$$

饱和指数（$SI$）大于 0，则溶液存在结垢趋势，且其值越大，结垢趋势越强。

对于改性水体系，可以认为不同 $pH$ 值下的修正系数（$K$）和 $p_{Ca}$ 完全相同，因此可以直接用下式相对饱和系数（$SI_r$）判断不同 pH 值下临南来水的结垢趋势程度。

$$SI_r = p_H - p_{AlK}$$

计算了表 2-8 中不同 pH 值的污水的相对饱和系数，结果见表 2-9。

**表 2-9　不同 pH 值污水的相对饱和系数**

| pH 值 | 6.73 | 7.10 | 7.24 | 7.56 | 7.83 | 8.18 | 8.54 | 8.96 | 9.28 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $SI_r$ | 4.52 | 4.83 | 4.98 | 5.23 | 5.44 | 5.80 | 6.03 | 6.49 | 6.80 |

从表 2-9 中可以看到，污水改性后的 pH 值越高，结垢趋势越大。因此，临南来水改性的 pH 值不宜过高。

（2）污水在不同 pH 值条件下的静态结垢模拟

为研究不同 pH 值条件下结垢量，进行了污水在不同 pH 值条件下的静态结垢模拟。由于 pH 值主要影响碳酸钙垢的形成，因此这里也只讨论不同 pH 值条件下的碳酸钙垢的结垢量，以此来判断不同 pH 值条件下的体系结垢的相对量。

试验温度分别选择 90 ℃和 120 ℃。试验方法如下：

将表 2-8 中不同 pH 值的清液分别移入 100 mL 锥形瓶和 50 mL 安瓿瓶中，该清液为污水添加石灰乳/助凝剂或石灰乳/复合碱/助凝剂反应沉降 3 h 得到。90 ℃时，将 100 mL 锥形瓶放入 90 ℃的恒温水浴中，24 h 后取出，使用滤膜过滤后测定其中的钙离子含量。120 ℃时，将 50 mL 安瓿瓶放入高温罐(高温罐中已放有少量蒸馏水)中，在磙子加热炉上恒温加热 24 h 后取出。同样使用滤膜过滤后测定其中的钙离子含量。试验结果见表 2-10。

**表 2-10　不同 pH 值临南来水加热处理 24 h 后的钙离子含量变化**

| pH 值 | 温度/℃ | 钙离子含量 mg/L 前 | 钙离子含量 mg/L 后 | pH 值 | 温度/℃ | 钙离子含量 mg/L 前 | 钙离子含量 mg/L 后 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6.67 | 90 | 1 805 | 1 786 | 8.18 | 90 | 1 727 | 1 721 |
| | 120 | | 1 784 | | 120 | | 1 719 |
| 7.10 | 90 | 1 758 | 1 760 | 8.54 | 90 | 1 751 | 1 737 |
| | 120 | | 1 756 | | 120 | | 1 734 |
| 7.24 | 90 | 1 754 | 1 750 | 8.96 | 90 | 1 746 | 1 731 |
| | 120 | | 1 748 | | 120 | | 1 730 |
| 7.56 | 90 | 1 755 | 1 755 | 9.28 | 90 | 1 742 | 1 724 |
| | 120 | | 1 749 | | 120 | | 1 723 |
| 7.83 | 90 | 1 751 | 1 746 | | | | |
| | 120 | | 1 743 | | | | |

若假设钙离子以碳酸钙的形式结垢，可以从表中的数据计算出不同温度、不同 pH 值改性水的结垢量。结果见表 2-11。并将表中数据作图，得图 2-7。

**表 2-11　不同温度、不同 pH 值改性水的结垢量**

| pH 值 | 温度/℃ | 结垢量 mg/L | pH 值 | 温度/℃ | 结垢量 mg/L |
|---|---|---|---|---|---|
| 6.67 | 90 | 47.5 | 8.18 | 90 | 15.0 |
| | 120 | 52.5 | | 120 | 20.0 |
| 7.10 | 90 | 0 | 8.54 | 90 | 35.0 |
| | 120 | 5.0 | | 120 | 42.5 |

续表 2-11

| pH 值 | 温度/℃ | 结垢量 mg/L | pH 值 | 温度/℃ | 结垢量 mg/L |
|---|---|---|---|---|---|
| 7.24 | 90 | 10.0 | 8.96 | 90 | 37.5 |
| | 120 | 12.5 | | 120 | 40.0 |
| 7.56 | 90 | 0 | 9.28 | 90 | 45.0 |
| | 120 | 15.0 | | 90 | 47.5 |
| 7.83 | 90 | 12.5 | | | |
| | 120 | 20.0 | | | |

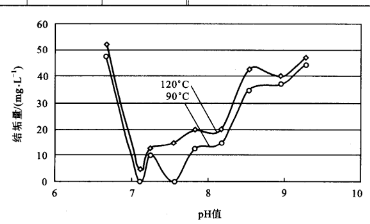



图 2-7　污水在不同 pH 值下的结垢量

从图 2-7 中可以看出两点：

① 不论在什么 pH 值下，污水在 120 ℃下结垢都比在 90 ℃下严重，也即温度越高，结垢问题越突出。这是因为温度越高，碳酸钙的溶解度越小，结垢趋势越严重。如图 2-8 所示。

② 在所考察的 pH 值范围内，结垢量先降后生，呈 U 字形。从图 2-7 可以看到，在 pH < 7.0 或 pH > 8.5，碳酸钙的结垢量较大。如污水在 pH 值达到 8.54 时，结垢量是 pH 值为 8.18 时的两倍。

考虑到注水管线及近井地带结垢会严重影响注水，应选择结垢量小的改性水。从图 2-7 可以看到，改性污水的 pH 值应选择在 7.8 ~ 8.2 范围。

从上述 pH 值对腐蚀、污泥量、结垢趋势与速度的影响可以总结如下：

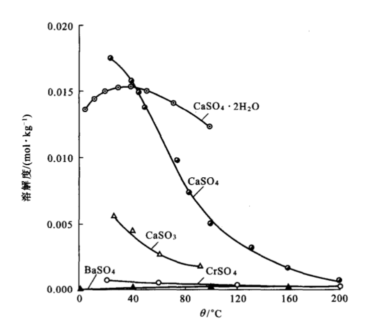



图 2-8　一些无机盐的溶解度随温度的变化曲线

改性水 pH 越高，腐蚀速度越小。当 pH 值大于 7.5 以后，腐蚀速度明显减轻，继续增加 pH 值，则腐蚀速度的减低幅度变小。但是 pH 值越高，产生的污泥量越大，且污泥量与改性水的 pH 值基本呈线性关系，投入药剂成本比例就会增加，研究表明，改性水的 pH 值最好不要超过 8.5。从结垢趋势及结垢量来考察，改性水的 pH 值应介于 7.8～8.2 之间。综合上述三方面的研究成果，可以认为，改性水的 pH 值控制在 8.0，其综合效益最好。

## 第二节　储层岩石敏感性评价

对注水开发的油田来说，在注水过程中，如果注入水速度、注入水的矿化度和注入水的 pH 值等不合理，将会导致油层内部产生微粒运移、粘土水化膨胀等，使得油气储集层渗透率下降，从而影响油田注水开发的效果。

敏感性评价实验是利用储集层真实岩石，确定注入水速度、注入水矿化度、pH 值的改变等对岩石渗透率影响的最直接方法。因此，为了防止注水造成的储集层渗透率下降，确保油田有效的注水效果，必须进行储层敏感性评价实验。储层敏感性评价的主要内容包括：速敏、水敏、盐敏、酸敏、碱敏，常统称为“五敏”。本书仅就与改性水有关的水敏、盐敏和碱敏进行论述。

## 一、储层岩石敏感性评价

1. 实验前的岩心准备

实验用岩心的钻切、洗油、烘干、测定气体渗透率、抽空饱和测孔隙度等均按中国石油天然气总公司颁布的相应行业标准操作测定。评价的方法和程序是按SY/T5358—94《砂岩储层敏感性评价实验方法》标准进行的。实验所采用的地层水用砂心漏斗过滤，除去杂质之后，用原水对夏70-08井的岩心进行敏感性评价试验，用经处理后污水对夏70-08井岩心和夏52-13井岩心进行敏感性评价试验。

2. 储层岩石敏感性评价实验

实验方法和评价标准采用中国石油天然气总公司行业标准SY/T5358—94《砂岩储层敏感性评价实验方法》。

(1) 水敏感性评价实验

在油层钻开之前，粘土矿物与地层水达到膨胀平衡，在开发过程中，侵入地层的外来流体可能在化学成分和矿化度上都与地层水不一致，而使得岩石中的粘土进一步膨胀而造成储层的损害。水敏就是指当与地层不配伍的外来流体进入地层后引起粘土膨胀、分散、运移，从而导致渗透率不同程度降低的现象。进行水敏性评价实验的目的就是要了解这一膨胀、分散、运移的过程，以及最终使油气层渗透率下降的程度。

水敏实验的原理是：首先用地层水或模拟地层水饱和岩样并测定岩样的渗透率值，然后用次地层水测定岩样的渗透率，最后用淡水测定岩样的渗透率，从而确定淡水引起岩石中粘土矿物水化膨胀而造成的损害。每种流体测渗透率都应在流速小于临界流速的条件下进行，以保证没有“桥堵”发生。

水敏损害程度评价采用水敏指数评价，水敏指数由下式计算：

$$I_w = \frac{K_i - K_w}{K_i}$$

式中 $I_w$——水敏指数；

$K_i$——用地层水测定的岩样渗透率，$\times 10^{-3}\mu m^2$；

$K_w$——用蒸馏水测定的岩样渗透率，$\times 10^{-3}\mu m^2$。

水敏性评价指标见表2-12。

**表 2-12 水敏性评价指标**

| 损害程度 | 水敏指数 $I_w$ | 损害程度 | 水敏指数 $I_w$ |
|---|---|---|---|
| 无水敏 | ≤0.05 | 中等偏强水敏 | 0.51 ~ 0.70 |
| 弱水敏 | 0.06 ~ 0.30 | 强水敏 | 0.71 ~ 0.90 |
| 中等偏弱水敏 | 0.31 ~ 0.50 | 极强水敏 | >0.90 |

实验所用的介质分别为模拟地层水、次地层水和蒸馏水。此目的是了解随着注入水矿化度的降低，渗透率会发生什么样的变化和流体矿化度为 0 时，渗透率最终下降的程度高低是临界矿化度的大致范围。

实验结果及认识：实验结果见表 2-13、表 2-14、表 2-15；实验曲线如图 2-9、图 2-10、图 2-11 所示。



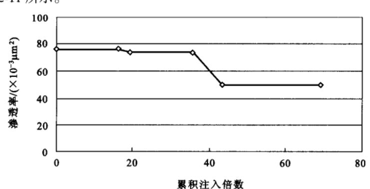



图 2-9 水敏感性实验曲线

**表 2-13 水敏实验数据表(原水)**

| 岩心号 | 夏 70-08-3 | 井深/m | 3 535 ~ 3 584 | 岩心长度/cm | 5.86 | 岩心直径/cm | 2.52 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 孔隙度/% | 19.8 | 气测渗透率/($\times 10^{-3}\mu m^2$) | 128.70 | 初始渗透率/($\times 10^{-3}\mu m^2$) | 76.25 | 孔隙体积/$cm^3$ | 5.21 |
| 注入流体矿化度 | | 流量 | | 累积注入倍数 | $K_i$ | | $K_i/K_L$ |
| mg/L | | $cm^3/min$ | | | $10^{-3}\mu m^2$ | | % |
| 42 344.53 | | 1.40 | | 16.20 | 76.25 | | 100.00 |
| 21172.27 | | 1.40 | | 35.80 | 74.42 | | 97.60 |
| 0 | | 1.40 | | 69.08 | 50.02 | | 65.60 |

表 2-14　水敏实验数据表(处理水)

| 岩心号 | 夏 70-08-4 | 井深/m | 3 535 ~ 3 584 | 岩心长度/cm | 4.23 | 岩心直径/cm | 2.5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 孔隙度/% | 14.74 | 气测渗透率/($\times10^{-3}\mu m^2$) | 6.29 | 初始渗透率/($\times10^{-3}\mu m^2$) | 0.21 | 孔隙体积/$cm^3$ | 0.89 |

| 注入流体矿化度 | 流量 | 累　积<br>注入倍数 | $K_i$ | $K_i/K_L$ |
|---|---|---|---|---|
| mg/L | $cm^3$/min | | $10^{-3}\mu m^2$ | % |
| 41 930.32 | 0.50 | 54.92 | 0.21 | 100.00 |
| 20 965.16 | 0.50 | 120.80 | 0.19 | 90.48 |
| 0 | 0.50 | 190.04 | 0.079 | 37.62 |

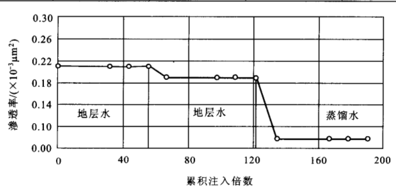



图 2-10　水敏感性实验曲线(夏 70-80 井)

表 2-15　水敏实验数据表

| 岩心号 | 夏 52-13-2 | 井深/m | 2 985 ~ 2 999 | 岩心长度/cm | 3.03 | 岩心直径/cm | 2.5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 孔隙度/% | 17.55 | 气测渗透率/($\times10^{-3}\mu m^2$) | 3.90 | 初始渗透率/($\times10^{-3}\mu m^2$) | 0.91 | 孔隙体积/$cm^3$ | 1.75 |

| 注入流体矿化度 | 流量 | 累　积<br>注入倍数 | $K_i$ | $K_i/K_L$ |
|---|---|---|---|---|
| mg/L | $cm^3$/min | | $10^{-3}\mu m^2$ | % |
| 41 930.32 | 0.10 | 27.05 | 0.91 | 100.00 |
| 20 965.16 | 0.10 | 65.70 | 0.63 | 69.23 |
| 0 | 0.10 | 104.76 | 0.24 | 26.37 |

实验结果:据水敏指数 $I_w = (K_i - K_w)/K_i$ 计算出夏 70-08 井岩心的水敏指数分别为 0.34、0.62,夏 52-13 井岩心水敏指数为 0.74,表明该夏 70-08 井岩心水敏感性为中等偏强水敏,夏 52-13 井储层为强水敏储层。因此,注水时,为防止

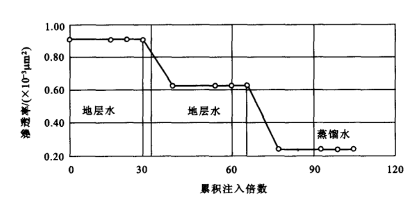



图 2-11　水敏感性实验曲线(夏 52-13 井)

储层的水敏性矿物遇水发生膨胀运移,应采用高矿化度的注入水,并可加入粘土膨胀抑制剂,以起到保护储层作用。

(2) 盐敏感性评价实验

盐敏性评价实验是指由高到低逐渐改变通过岩样的流体矿化度,由于粘土矿物会发生水化和阳离子交换使粘土层间距加大,产生分散运移膨胀而导致储层渗透率下降,测定不同矿化度下岩样渗透率的变化。其目的是了解储层对所接触流体矿化度变化的敏感性程度,找出盐度递减条件下渗透率明显下降的临界矿化度,从而为油田注水矿化度的选择提供依据。

实验时,要求每更换一次矿化度,应先用该矿化度的溶液驱替 10 ~ 15 倍孔隙体积以上,驱替后,浸泡 24 小时以上,再用该矿化度盐水驱替,稳定后测定其渗透率值 $K_i$。

实验结果及认识:实验结果见表 2-16、表 2-17、表 2-18;实验曲线如图 2-12、图 2-13、图 2-14 所示。

**表 2-16　盐敏实验数据表(原水)**

| 岩心号 | 夏 70-08-5 | 井深/m | 3 535 ~ 3 584 | 岩心长度/cm | 5.23 | 岩心直径/cm | 2.5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 孔隙度/% | 16.30 | 气测渗透率/($\times10^{-3}\mu m^2$) | 6.20 | 初始渗透率/($\times10^{-3}\mu m^2$) | 2.62 | 孔隙体积/cm³ | 3.91 |

| 注入流体矿化度 | 流量 | 累积注入倍数 | $K_i$ | $K_i/K_L$ |
|---|---|---|---|---|
| mg/L | cm³/min | | $10^{-3}\mu m^2$ | % |
| 42 344.53 | 1.00 | 16.60 | 2.62 | 100.00 |
| 21 172.27 | 1.00 | 23.38 | 2.46 | 93.89 |
| 10 586.13 | 1.00 | 26.29 | 2.42 | 92.37 |
| 0 | 1.00 | 26.29 | 1.80 | 68.70 |

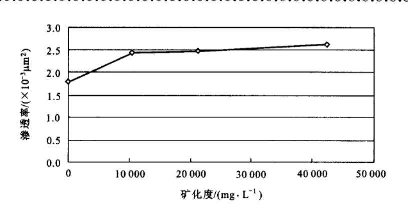



图 2-12　盐敏性实验曲线

**表 2-17　盐敏实验数据表(处理水)**

| 岩心号 | 夏 70-08-6 | 井深/m | 3 535 ~ 3 584 | 岩心长度/cm | 3.23 | 岩心直径/cm | 2.50 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 孔隙度/% | 14.74 | 气测渗透率/($\times10^{-3}\mu m^2$) | 6.29 | 初始渗透率/($\times10^{-3}\mu m^2$) | 0.21 | 孔隙体积/$cm^3$ | 0.89 |

| 注入流体矿化度 | 流量 | 累　积<br>注入倍数 | $K_i$ | $K_i/K_L$ |
|---|---|---|---|---|
| mg/L | $cm^3$/min | | $10^{-3}\mu m^2$ | % |
| 41 930.32 | 0.50 | 54.92 | 0.21 | 100.00 |
| 20 965.16 | 0.50 | 65.88 | 0.19 | 90.48 |
| 10 482.58 | 0.50 | 67.09 | 0.18 | 85.71 |
| 5 241.29 | 0.50 | 75.80 | 0.17 | 80.95 |
| 2 620.65 | 0.50 | 67.26 | 0.13 | 61.90 |
| 0 | 0.50 | 69.24 | 0.079 | 37.62 |

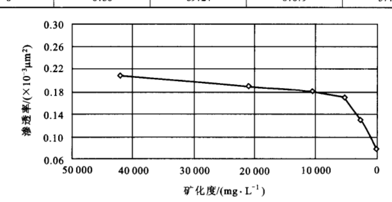



图 2-13　盐敏感性实验曲线

**表 2-18　盐敏实验数据表(处理水)**

| 岩心号 | 夏 52-13-3 | 井深/m | 2 985～2 999 | 岩心长度/cm | 3.03 | 岩心直径/cm | 2.50 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 孔隙度/% | 17.55 | 气测渗透率/($\times 10^{-3}\mu m^2$) | 3.90 | 初始渗透率/($\times 10^{-3}\mu m^2$) | 0.91 | 孔隙体积/$cm^3$ | 1.75 |

| 注入流体矿化度 | 流量 | 累　积<br>注入倍数 | $K_i$ | $K_i/K_L$ |
|---|---|---|---|---|
| mg/L | $cm^3$/min | | $10^{-3}\mu m^2$ | % |
| 41 930.32 | 0.50 | 54.92 | 0.21 | 100.00 |
| 20 965.16 | 0.50 | 65.88 | 0.19 | 90.48 |
| 10 482.58 | 0.50 | 67.09 | 0.18 | 85.71 |
| 5 241.29 | 0.50 | 75.80 | 0.17 | 80.95 |
| 2 620.65 | 0.50 | 67.26 | 0.13 | 61.90 |
| 0 | 0.50 | 69.24 | 0.079 | 37.62 |

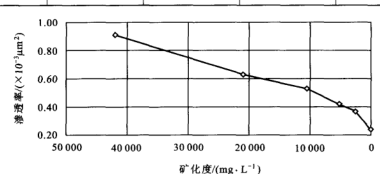



图 2-14　盐敏感性实验曲线(夏 52-13 井)

从盐敏试验结果看出,夏 70-08 井储层盐敏临界矿化度低于 10 482.58 mg/L,夏 52-13 井储层盐敏的临界矿化度低于 20 965.16 mg/L,而改性处理后的水的矿化度基本接近原水矿化度,高达 41 930.32 mg/L,因此,采用改性处理后的注入水注入地层,不会产生盐敏损害储层。

(3) 碱敏感性评价实验

油层岩石中的地层水 pH 值一般呈中性。而大多数入井液因加有各种添加剂,可能使 pH 值发生变化,当高 pH 值液体进入油层后,将造成油层中粘土矿物和硅质胶结物结构的破坏,主要表现为粘土矿物解离和胶结物溶解后释放出微粒,从而造成孔道堵塞而产生损害。如粘土矿物中的高岭石与碱反应,产物主要为氟长石和钠长石矿物,它们可堵塞地层。此外,大量的氢氧根与某些二价阳离子(如 $Ca^{++}$、$Mg^{++}$)结合生成不溶沉淀,也可能造成油层孔道堵塞,导致地层渗透率下降。碱敏试验的目的就是要了解油层岩石与不同 pH 值盐水接触作用

下，岩石渗透率的变化过程，找出碱敏损害发生的条件，主要是临界 pH 值，以及由碱敏引起的油层损害程度，为各种入井工作液 pH 值的确定提供依据。

碱敏实验是按地层水的总矿化度配制 KCl 溶液，通过加入 NaOH 逐级提高 KCl 溶液的 pH 值，其矿化度保持不变。一般从地层水 pH 值开始，逐级升高 pH 值，直到 pH = 13。

碱敏损害程度评价采用碱敏指数评价，碱敏指数由下式计算：

$$I_b = \frac{K_s K_{sb(min)}}{K_s}$$

式中　$I_b$——碱敏指数；

$K_s$——用 KCl 盐水测定的岩样渗透率，$10^{-3}\mu m^2$；

$K_{sb(min)}$——不同 pH 值碱溶液测定岩样渗透率的最小值，$10^{-3}\mu m^2$。

碱敏性评价指标见表 2-19。

**表 2-19　碱敏性评价指标**

| 碱敏性程度 | 碱敏指数/$I_b$ | 碱敏性程度 | 碱敏指数 $I_b$ |
|---|---|---|---|
| 无碱敏 | <0.05 | 中等碱敏 | 0.31～0.70 |
| 弱碱敏 | 0.05～0.30 | 强碱敏 | >0.7 |

实验结果及认识：碱敏实验结果见表 2-20、表 2-21、表 2-22、和图 2-15、图 2-16、图 2-17。

**表 2-20　碱敏实验数据表(原水)**

| 岩心号 | 夏 70-08-7 | 井深/m | 3 535～3 584 | 岩心长度/cm | 5.42 | 岩心直径/cm | 2.51 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 孔隙度/% | 15.1 | 气测渗透率/($\times10^{-3}\mu m^2$) | 7.86 | 初始渗透率/($\times10^{-3}\mu m^2$) | 4.48 | 孔隙体积/$cm^3$ | 4.73 |

| 名称 | pH 值 | 流量 | 注入倍数 | $K_i$ | $K_i/K_L$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $cm^3$/min | | $10^{-3}\mu m^2$ | % |
| 4.23%KCl | 7.0 | 1.00 | 21.44 | 4.48 | 100.00 |
| 4.23%KCl | 8.5 | 1.00 | 21.64 | 4.35 | 97.10 |
| 4.23%KCl | 10.0 | 1.00 | 26.03 | 4.20 | 93.75 |
| 4.23%KCl | 11.5 | 1.00 | 21.74 | 4.08 | 91.07 |
| 4.23%KCl | 13.0 | 1.00 | 33.30 | 4.02 | 89.73 |

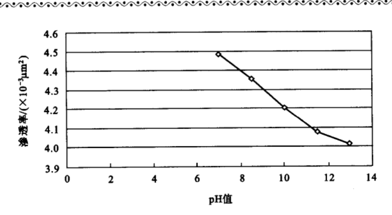



图 2-15　碱敏感性实验曲线(原水)

**表 2-21　碱敏实验数据表(处理水)**

| 岩心号 | 夏 70-08-8 | 井深/m | 3 535～3 584 | 岩心长度/cm | 3.22 | 岩心直径/cm | 2.51 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 孔隙度/% | 14.57 | 气测渗透率/($\times10^{-3}\mu m^2$) | 5.50 | 初始渗透率/($\times10^{-3}\mu m^2$) | 0.79 | 孔隙体积/$cm^3$ | 0.88 |

| 名称 | pH 值 | 流量 | 注入倍数 | $K_i$ | $K_i/K_L$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $cm^3$/min | | $10^{-3}\mu m^2$ | % |
| 4.11%KCl | 7.0 | 0.50 | 57.73 | 0.79 | 100.00 |
| 4.11%KCl | 8.5 | 0.50 | 65.57 | 0.84 | 106.33 |
| 4.11%KCl | 10.0 | 0.50 | 66.70 | 0.88 | 111.39 |
| 4.11%KCl | 11.5 | 0.50 | 67.50 | 0.88 | 111.39 |
| 4.11%KCl | 13.0 | 0.50 | 68.64 | 0.79 | 100.00 |

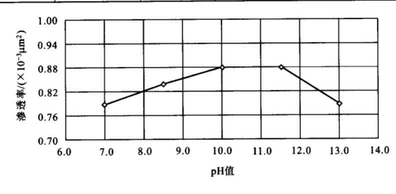



图 2-16　碱敏感性实验曲线(夏 70-80 井)

表 2-22 碱敏实验数据表(处理水)

| 岩心号 | 夏 52-13-4 | 井深/m | 2 985 ~ 2 999 | 岩心长度/cm | 3.24 | 岩心直径/cm | 2.50 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 孔隙度/% | 17.36 | 气测渗透率/($\times 10^{-3}\mu m^2$) | 3.53 | 初始渗透率/($\times 10^{-3}\mu m^2$) | 0.75 | 孔隙体积/$cm^3$ | 1.91 |

| 名称 | pH 值 | 流量 | 注入倍数 | $K_i$ | $K_i/K_L$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $cm^3/min$ | | $10^{-3}\mu m^2$ | % |
| 4.11%KCl | 7.0 | 0.10 | 26.54 | 0.75 | 100.00 |
| 4.11%KCl | 8.5 | 0.10 | 34.45 | 0.65 | 86.67 |
| 4.11%KCl | 10.0 | 0.10 | 35.34 | 0.64 | 85.33 |
| 4.11%KCl | 11.5 | 0.10 | 34.50 | 0.63 | 84.00 |
| 4.11%KCl | 13.0 | 0.10 | 35.39 | 0.55 | 73.33 |

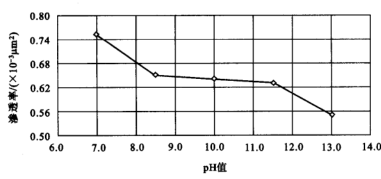



图 2-17 碱敏感性实验曲线(夏 52-13 井)

由实验结果根据公式 $I_b = [K_s - K_{sb(min)}]/K_s$ 计算出夏 70-08 井和夏 52-13 井储层的碱敏指数分别为 0.10、0、0.27,表明两井储层岩心表现为弱碱敏或无碱敏。即随着试验液 pH 值的增加,岩心渗透率略有降低或升高,充分说明用碱水驱提高采收率对储层不会因碱敏造成大的损害。

## 第三节 改性水对油层的影响

实验结果表明,临南工业污水改性的最佳 pH 值范围为 7.8 ~ 8.2,处理后的污水可全面达到油田注水标准,使污水的腐蚀结垢得到控制,但处理后的水,注入地层后是否与地层存在良好的配伍性,对地层是否有伤害作用,还要通过进一步的实验来验证。

注水过程中可能对储层造成的损害原因虽然很多,但主要的损害机理可归

纳为以下四个方面：

（1）外来液体与储层岩石矿物不配伍造成的损害；

（2）外来液体与储层流体不配伍造成的损害；

（3）毛细现象造成的损害；

（4）固相颗粒堵塞引起的损害。

无论哪一类损害，它的主要原因都是注入水不能适应地层从而造成渗透率下降。因此，在注水方案确定时，首先必须对注入水与地层水配伍性，注入水与地层岩石配伍性等有所了解，另外还必须对注入水水质中的各项指标有一个明确且合理的规定，这样才能保证对地层造成的伤害最小。

## 一、处理前后水中离子成分的对比

表2-23和表2-24中的处理后数据为室内配制后测定，表2-25中的数据为取现场污水测定。

**表2-23　临南工业污水处理前后化学成分含量表（mg/L）**

| 分析项目 | $K^+$ | $Na^+$ | $Ca^+$ | $Mg^{2+}$ | $SO_4^{2-}$ | $Cl^-$ | $CO_3^{2-}$ | $HCO_3^-$ | 可溶性 $SiO_{32}$ | 游离 $CO_2$ | 矿化度 | pH | 水型 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 处理前 | 95 | 13 823 | 1912 | 190 | 35 | 25 625 | 0 | 540 | 70 | 52 | 42 344 | 6.5 | $CaCl_3$ |
| 处理后 | 94 | 14 190 | 1 886 | 50 | 125 | 25 615 | 2.69 | 74 | 97 | 0 | 42 135 | 8.5 | $CaCl_3$ |

**表2-24　四净站污水处理前后化学成份含量表（mg/L）**

| 项目 | $Na^+K^+$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $SO_4^{2-}$ | $Cl^-$ | $CO_3^{2-}$ | $HCO_3^-$ | 可溶性 $SiO_2$ | 矿化度 | pH | 水型 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 处理前 | 11 392 | 1 649 | 198 | 8 | 21 375 | 2.5 | 620 | 46 | 35 244 | 6.8 | $CaCl_2$ |
| 处理后 | 11 257 | 1 517 | 187 | 10 | 21 062.5 | 46 | 415 | 23 | 34 496 | 8.4 | $CaCl_2$ |

**表2-25　临南工业污水处理前后化学成分含量表（mg/L）**

| 离子名称 | 2003年9月13日 | | 2003年11月22日 | |
|---|---|---|---|---|
| | 临南来水 | 临南滤后 | 临南来水 | 临南滤后 |
| $K^+ + Na^+$ | 12 633 | 12 246 | 12 204 | 12 122 |
| $Ca^{2+}$ | 1 789 | 1 703 | 1 805 | 1 692 |
| $Mg^{2+}$ | 175 | 169 | 178 | 170 |
| $Sr^{2+}$ | 224.2 | 213.3 | 238.7 | 227.9 |

续表 2-25

| 离子名称 | 2003 年 9 月 13 日 | | 2003 年 11 月 22 日 | |
|---|---|---|---|---|
| | 临南来水 | 临南滤后 | 临南来水 | 临南滤后 |
| $Ba^{2+}$ | 17.8 | 17.4 | 15.9 | 19.04 |
| 总 Fe | 8.44 | 1.56 | 8.10 | 1.44 |
| 总 S | 26.7 | 24.6 | 28.53 | 27.26 |
| $Cl^-$ | 25 012 | 25 523 | 25 004 | 25 518 |
| $CO_3^{2-}$ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $HCO_3^-$ | 384.6 | 164.7 | 379.8 | 157.2 |
| 游离 $CO_2$ | – | – | – | – |
| 矿化度 | 40 244 | 40 062 | 39 920 | 39 990 |
| pH 值 | 6.61 | 7.76 | 6.67 | 8.10 |
| 水型 | $CaCl_2$ | $CaCl_2$ | $CaCl_2$ | $CaCl_2$ |

从表 2-25 中可以看出，处理前后污水中主要离子成分基本没变化，除 pH 值上升，$HCO_3^-$、$CO_2$ 及总 Fe 大幅度下降外，其他主要离子含量基本不变，$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$、$Sr^{2+}$ 等成垢离子略有下降。

## 二、污水与地层水的配伍性

1. 从表观浊度上观察

将改性后的水样与地层水(夏 52-217 井)按一定比例混合，90 ℃密闭恒温，放置 168 h，经表观及浊度测试来看，在高温和低温条件下改性水与油层水的配伍较好。

表 2-26　改性水与地层水配伍关系

| 地层水:改性水 | | 0:5 | 1:4 | 2:3 | 3:2 | 4:1 | 5:0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 室温 | 现象 | 清澈透明 | 清澈透明 | 清澈透明 | 清澈透明 | 清澈透明 | 透明 |
| | 浊度 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.4 | 0.4 | 0.5 |
| 恒温 90 ℃ | 现象 | 清澈透明 | 清澈透明 | 清澈透明 | 清澈透明 | 清澈透明 | 沉淀摇动浑浊 |
| | 浊度 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 4.3 |

2. 从结垢离子的含量变化来判断配伍性

实验中用到临南来水、临南改性水和地层水(夏 52-217 井)。将它们使用 0.45 μm的滤膜过滤除去所有的悬浮物后,将它们自身及其与地层水不同比例混合后封存于安瓿瓶中,在 120 ℃下恒温 24 h 后取出,滤膜过滤后使用 EDTA 滴定法测定其中的钙镁离子总量,由此判断它们自身的结垢性及其与地层水的配伍性。结果见表 2-27。

**表 2-27 临南污水与地层水的配伍性**

| 项目 | | 钙镁总量/($mg \cdot L^{-1}$) | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 加热前 | 加热后 | |
| | | | 理论值* | 实际值 |
| 临南来水 | | 1 944 | – | 1 831 |
| 临南滤后水 | | 1 856 | – | 1 776 |
| 地层水 | | 2 020 | – | 1 846 |
| 临南来水与地层水混合比例 | 2:1 | 1 969 | 1 836 | 1 865 |
| | 1:1 | 1 982 | 1 838 | 1 861 |
| | 1:2 | 1 994 | 1 841 | 1 862 |
| 临南滤后水与地层水混合比例 | 2:1 | 1 910 | 1 799 | 1 824 |
| | 1:1 | 1 938 | 1 811 | 1 833 |
| | 1:2 | 1 965 | 1 822 | 1 851 |

* 指不考虑不同水的相互作用而单独结垢后的钙镁总量。

从表 2-27 中可以看出,临南来水与临南改性水分别与地层水混合结垢后钙镁总量均大于不考虑不同水的相互作用而单独结垢后的钙镁总量。这说明各种水与地层水是配伍的。

## 三、不同注入水对地层岩石的溶蚀、离子交换作用

取夏 326 岩心,研碎,按 1:10 的质量比分别与临南来水、临南滤后水和地层水(夏 52-217 井)混合,封存于塑料容器中,在 90 ℃下恒温一个月,取出过滤后分析水中主要离子含量的变化,结果见表 2-28。

表 2-28　岩心使用不同水样浸泡后的主要离子含量的变化

| 水样 | 离子含量/$(mg \cdot L^{-1})$(浸泡前/浸泡后) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $K^+ + Na^+$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Sr^{2+}$ | $Ba^{2+}$ | $HCO_3^-$ | $CO_3^{2-}$ | $Cl^-$ |
| 临南来水 | 12 245/12 154 | 1 793/1 563 | 151/160 | 236/231 | 17.4/14.0 | 391/365 | 0/56 | 24 993/25 003 |
| 临南滤后水 | 12 195/12 002 | 1 705/1 544 | 151/145 | 234/230 | 15.3/14.1 | 159/112 | 0/42 | 24 888/24 603 |
| 地层水 | 12 305/12 220 | 1 768/1 563 | 252/261 | 208/198 | 16.9/14.5 | 378/303 | 0/54 | 24 504/24 496 |

从表 2-28 中可以看到，三种不同性质的水长期浸泡岩心后，主要离子含量的变化趋势基本相同，变化最大的仍是钙离子，说明在浸泡过程中不断结碳酸钙垢。

## 四、改性水的驱替实验

改性水注入地层后，不仅要与地层水相遇混合存在配伍性问题，还会与地层岩心作用，通过将抽提去油用处理水浸泡后的岩心，用处理水进行驱替实验，观察其驱替压力的变化性，同时对原水进行平行实验，观察其压力变化情况，见表 2-29 及图 2-18 和如图 2-19。

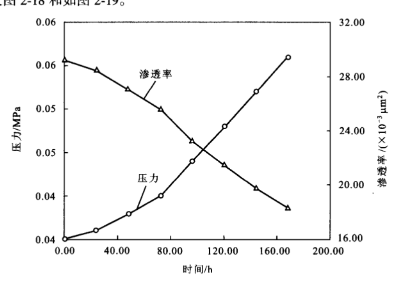
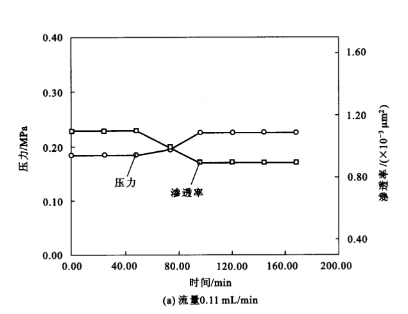
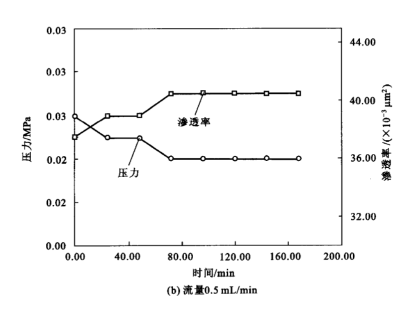



图 2-18　处理前污水岩心驱替压力渗透率变化图(夏 70-80 井)



(a) 流量0.11 mL/min



(b) 流量0.5 mL/min

图 2-19 处理后污水岩心驱替压力、渗透率变化图(夏 70-08 井)

从图 2-18、图 2-19 中可以看出，二者差别极大，处理后水压力基本不变，而原水驱替压力上升明显，说明处理后水对地层伤害小。

表 2-29 处理水岩心驱替压力变化情况(夏 70-08 井)

| 水样 | 时间/h | 0 | 24 | 48 | 72 | 96 | 120 | 144 | 168 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 来水 | 流量/(mL·min⁻¹) | 0.17 | 0.17 | 0.17 | .017 | .017 | 0.17 | 0.17 | 0.17 |
| | 压力值/MPa | 0.035 | 0.036 | 0.038 | 0.040 | 0.044 | 0.048 | 0.052 | |
| | $K/(\times 10^{-3}\mu m^2)$ | 29.3 | 28.5 | 27.1 | 25.6 | 23.3 | 21.5 | 19.8 | |
| 改性水 | 流量/(mL·min⁻¹) | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 |
| | 压力值/MPa | 0.184 | 0.184 | 0.202 | 0.184 | 0.225 | 0.225 | 0.225 | |
| | $K/(\times 10^{-3}\mu m^2)$ | 1.1 | 1.1 | 1.0 | 1.1 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | |
| | 流量/(mL·min⁻¹) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | |
| | 压力值/MPa | 0.025 | 0.026 | 0.026 | 0.027 | 0.027 | 0.027 | 0.027 | |
| | $K/(\times 10^{-3}\mu m^2)$ | 38.9 | 37.4 | 37.4 | 36.0 | 36.0 | 36.0 | 36.0 | |

## 五、乳化油对储层伤害

该过程主要按如下方法进行：

分别配制模拟的临南滤后水(该模拟水为添加不同量的无机盐于 1 L 蒸馏水中配成：碳酸氢钠 0.216 g，氯化钙 4.695 g，氯化镁 0.673 g，氯化钠 33.832 g，矿化度 39 416 mg/L)，然后调节至 pH = 6.70 和 8.20，在上述两种水中加入不同量的地层原油，含量分别是 5.0mg/L、7.5 mg/L、10.0 mg/L、15.0 mg/L，振荡摇匀分

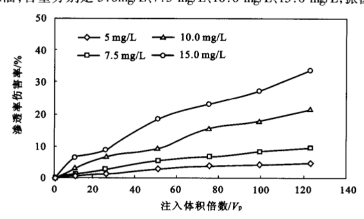



图 2-20 不同含油量的注入水对岩心的伤害(pH = 6.70)

散。在人工模拟岩心上进行流动试验，测定岩心伤害率，结果如图 2-20 和图 2-21 所示。

从图 2-20、图 2-21 中可以看出，在同一含油量情况下，pH 值大的改性水对岩心渗透率的伤害略小一些。但只要油含量小于 10 mg/L，对岩心的伤害并不严重。由于现场改性水中油含量已控制在 5 mg/L 以下，因此不会产生油锁伤害。

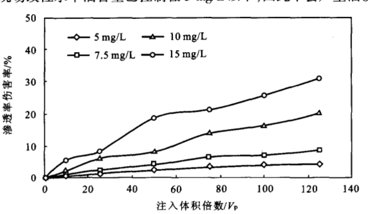



图 2-21　不同含油量的注入水对岩心的伤害（pH = 8.00）



## 第四节　影响处理效果的因素

采用化学混凝和过滤的方法处理采油污水是复杂的物理和化学过程，其效果是多种因素共同作用的结果，必须充分掌握和了解其混合反应，絮凝沉降的影响因素，这些影响因素包括被处理污水的水质、pH 值、温度、搅拌时间、搅拌速率、沉降时间、絮凝剂、pH 调整剂种类、加药次序等等。

### 一、水质

污水主要来自油井产出液脱出的水，通常发黄黑色，有大量的悬浮物及含有少量乳化油、矿化度有一定的波动。

### 二、pH 值的影响

pH 值是污水处理的一个重要指标，其对污水的腐蚀率、污泥量及絮凝作用的影响非常大，如图 2-22、图 2-23、图 2-24 所示。当 pH 逐渐升高时，腐蚀率逐渐下降，沉淀絮体体积增大，浊度下降。当 pH≥8.0 时，腐蚀率基本达标，滤前水浊度较小，渣量少，当 pH≥10 时，腐蚀大大降低，浊度大幅度下降，渣量猛增，这

与加入的碱量及助凝剂的量有关，产生 $CaCO_3$ 沉淀较多。

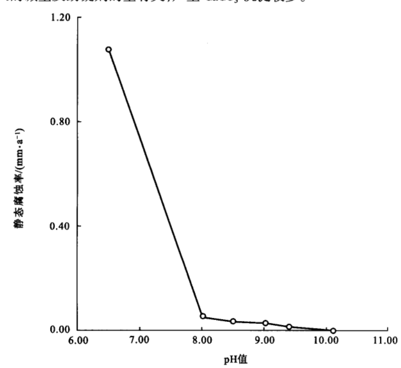



图 2-22 pH 值对静态平均腐蚀率的影响

## 三、污水含油量对加药量的影响

不同时期污水含油量有一定波动，污水含油量越高，处理难度越大，石灰乳 CH-2 药剂加入量加大，才能达到较好的效果，见图 2-25。从图中可以看出，在其他药剂不变的情况下，污水含油量越高，要达到同样的水质效果，助凝剂量加大，原因是污水中含油形成的稳定水包油型乳液吸附一定量的药剂，使其失去应有的功能，而导致加药量上升，因此为了降低污水处理药剂成本，应严格控制使污水含油，以保证处理效果。

## 四、温度的影响

水溶液的温度是絮凝反应、絮体成长、沉降分离等的重要控制因素，尤其是有化学反应发生的体系。一般情况下，温度升高，反应加快，凝聚分子扩散速度增加，絮体成长速度加快，絮凝效果随之提高。如图 2-26 所示，可见水温在 35 ~ 60 ℃，处理效果差别不大，而在水温小于 25 ℃以下时，处理效果明显降低，可能

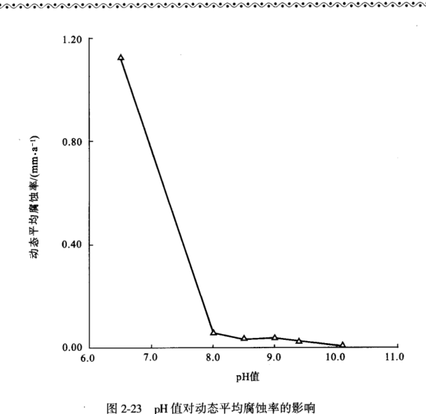



图 2-23 pH 值对动态平均腐蚀率的影响

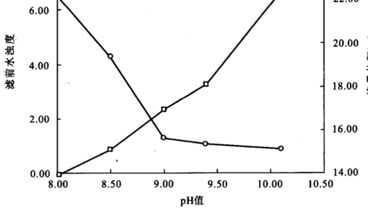



图 2-24 pH 值对处理效果的影响

的原因是温度过低时，化学反应慢，温度太高时，分子热运动加剧，产生的絮体大

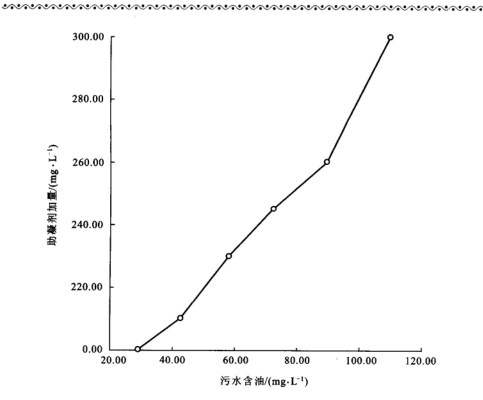



图 2-25 污水含油量对加药量的影响

而密度轻，沉降速度慢，微絮体难以形成大絮团，不利于絮凝处理。

## 五、搅拌时间及速度对处理效果的影响

搅拌包括加药后快速混合搅拌和慢速絮凝搅拌。搅拌速度不易过快，时间不易过长，在碱及助凝剂加入后，为了加快反应，促进其在水中均匀分散，增加与粒子间的接触，以强搅拌为好，在絮体成长阶段，如果速度过快，时间过长，会将已凝结好的大颗粒絮体打碎而成小颗粒絮体，不利于沉降，见图 2-27。

从图 2-27(a)、(b)中可见，最适宜搅拌条件为：药剂混合反应阶段搅拌速度为 120 r/min，时间约 1 min，絮凝阶段最适宜搅拌速度 50～60 r/min，时间 60 s。

## 六、加药次序

选用相同的碱、助凝剂和高分子絮凝剂在处理工业污水时，由于投加的顺序不同，处理的机理不同，从而处理效果也不尽相同，加药顺序为 SH、CH、AN 处理水效果要好于 CN、SH、AN，见表 2-30。

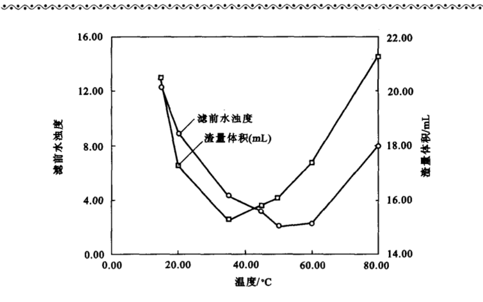



图 2-26 温度对絮凝效果的影响

**表 2-30 加药次序对水质的影响**

| 加药次序 | pH | 滤前浊度 | 滤前含油 | SS | V 絮 | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | mg/L | mg/L | mL | |
| SH-2<br>CH-2<br>AN-4 | 9.0 | 2.5 | 4.9 | 2 | 15.3 | 500 mL 水样 |
| CH-2<br>SH-2<br>AN-4 | 9.0 | 8.7 | 11.5 | 9 | 23.5 | |

注:SS—悬浮固体含量,V 絮——絮凝体体积。

## 七、高分子絮凝剂的种类

不同种类絮凝剂有不同的絮凝机理。无机絮凝剂的絮凝机理主要是压缩双电层和电中和机理,有机高分子絮凝剂的絮凝机理主要是吸附、电中和、桥连和沉淀物网捕机理。针对采油污水中含乳化油、悬浮物颗粒小难沉降的特性,采用加碱与污水反应产生沉淀,再加入非离子聚丙烯胺絮凝剂进行桥连、沉淀物网捕等使水中悬浮物被完全除去。

## 八、沉降时间

在絮凝沉降实验中,沉降时间对沉降絮体体积和污水的透光率有很大影响,

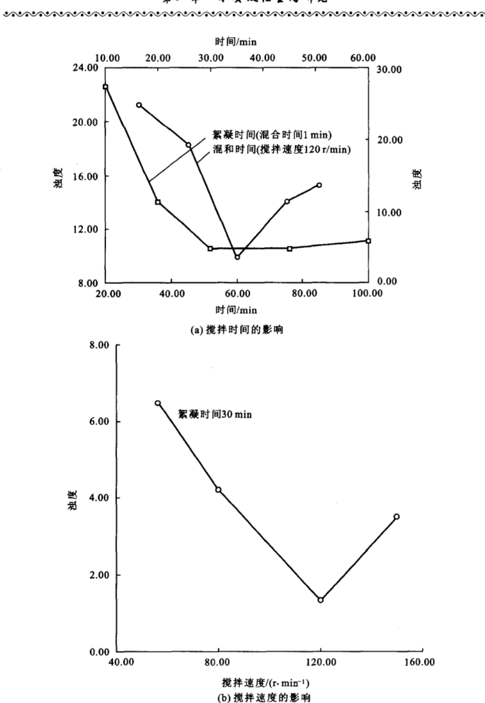



图 2-27 加药混合反应和絮凝阶段,搅拌速度和时间的影响

如图 2-28 所示。

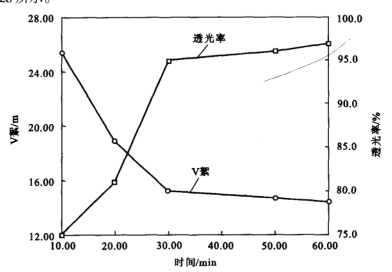



图 2-28　絮凝沉降时间的影响

沉降时间越长,絮体体积越小,这主要是由于絮凝沉降机理引起的,但沉降达一定时间后,絮体空隙度基本不变,所以沉降的絮体基本稳定,其透光率亦随沉降时间延长,逐步提高。

# 第三章　水质改性处理工艺

## 第一节　水质改性处理工艺流程

### 一、水质改性处理工艺总流程概述

水质改性处理工艺以临南污水处理站为例，其处理系统示意流程图如图 3-1 所示，工艺流程图如图 3-2 所示。

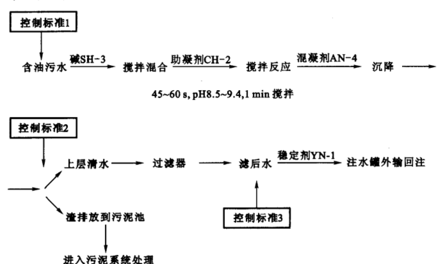
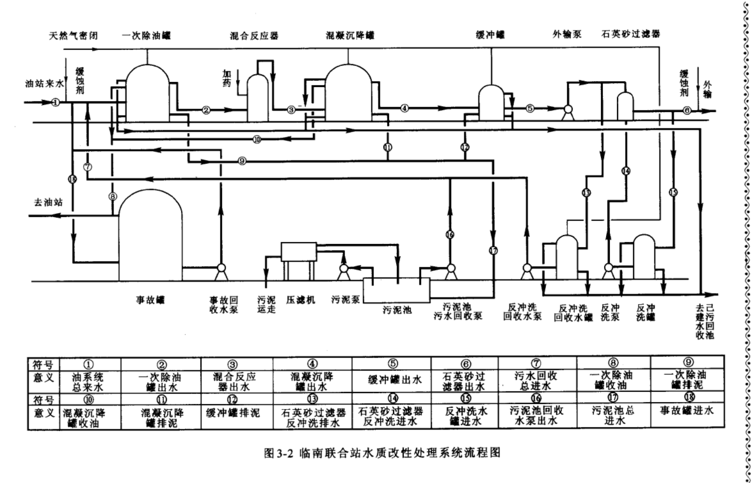



图 3-1　临南联合站水质改性处理系统示意流程图

临南联合站脱油污水通过 2 座 200 $m^3$ 接收罐进入污水处理系统，污水含油控制在 < 50 mg/L，然后流经混合反应器。复合碱 SH－3、助凝剂 CH－2、混凝剂 AN－4 等三种药剂均按加药要求和时间间隔加入其中进行化学反应，产生的沉淀与污水中的乳化油、悬浮物、细菌及有害成分一同被包裹而进入 2 座 1 000 $m^3$ 沉降罐，污水在沉降罐中沉降进行污泥与水的分离，污泥经沉降罐排泥装置排入污泥池从系统中分离，上层水自流入 2 座 100 $m^3$ 缓冲罐，经过加压泵提升进入过滤罐进行过滤，在滤后加入稳定剂 YN－1，污水输入注水罐供外输回注。经沉




| 符号 | ① | ② | ③ | ④ | ⑤ | ⑥ | ⑦ | ⑧ | ⑨ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 意义 | 油系统总来水 | 一次除油罐出水 | 混合反应器出水 | 混凝沉降罐出水 | 缓冲罐出水 | 石英砂过滤器出水 | 污水回收总进水 | 一次除油罐收油 | 一次除油罐排泥 |
| 符号 | ⑩ | ⑪ | ⑫ | ⑬ | ⑭ | ⑮ | ⑯ | ⑰ | ⑱ |
| 意义 | 混凝沉降罐收油 | 混凝沉降罐排泥 | 缓冲罐排泥 | 石英砂过滤器反冲洗排水 | 石英砂过滤器反冲洗进水 | 反冲洗水罐进水 | 污泥池回收水泵出水 | 污泥池总进水 | 事故罐进水 |

图 3-2 临南联合站水质改性处理系统流程图

降罐沉降的污泥每4小时排向污泥池中，排放的污泥含水约95%～98%，污泥池中大量的污水经静置后用污水泵送入流程中混合反应器之前，进入污水处理系统回收利用，污泥池中的污泥用奈莫泥浆泵送入污泥过滤机过滤，进行泥饼浓缩，处理后的污泥含水为50%，成块状，便于输送堆放。

## 二、设备结构及工作原理

1. 收油罐

收油罐如图3-3所示，脱油污水经过200 $m^3$ 停留2.9 h后，油水再一次分离，油经收油流程输送至提升池，污水经管线输送至混合反应器。

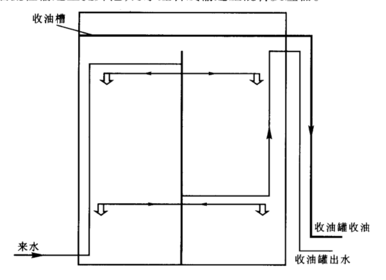



图3-3　收油罐

收油程序：首先关出水阀门，当液位升至收油槽时，液位以刚没过收油槽为准，通过调节出水阀门或进水阀门，使收油罐液位保持稳定；若液位太高收的是水，若液位太低则收不到油。每次收油时间大约为30 min，收完油后可全部打开出水阀门，正常输水。

2. 混合反应器

混合反应器如图3-4所示，收油后的污水与三种药剂在不同高度与污水混合，助凝剂在最上边，复合碱在中间，混凝剂在最下边，反应器内药剂充分混合后，污水输至一次沉降罐沉降分离。混合反应罐设计为锥形，容积为20 $m^3$，污水反应时间为3.5 min，可满足工艺要求。

3. 一次沉降罐

一次沉降罐如图3-5所示，1 000 $m^3$ 沉降罐是本工艺流程中关键设备，其沉

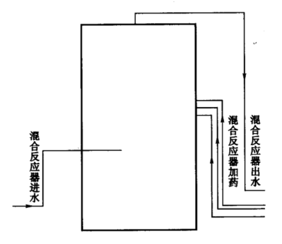



图 3-4　混合反应器

降好坏，污泥能否及时从中排出系统，直接影响到水质指标和整个流程的正常平稳运转，通过改造现有 2 台沉降罐，强化其排污能力，增加排污口 5 个，加大原排污管口及管道为 DN200，使污泥能从罐底部迅速排出。

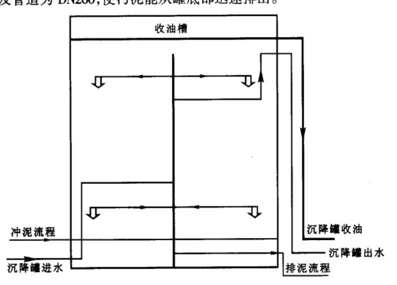



图 3-5　一次沉降罐

来水经过进水总管、配水室、配水支干管和均布的配水头平稳地流入罐内，自上而下缓慢流动，加药后污水在一次沉降罐内充分沉降反应，靠油、水密度差进行沉降分离，油比水轻，大部分可上浮至水面，进入集油槽，经出油管由收油流程收至提升池；污水由集水头，进入集水支干管，经中心柱管和出水总管流到调

节水箱(手动调节、控制液面高度)。再经排出管流到罐外;罐内产生的污泥沉降至罐底,由排泥流程排出,每隔4小时从沉降罐排放一次。

4. 二次沉降罐

二次沉降罐如图3-6所示,加药后污水在一次沉降内充分沉降反应,污泥排出,4.9 h后进入二次沉降罐,在二次沉降罐内进步沉降,3.8 h后进入缓冲罐。其工作原理与一次沉降罐相同。

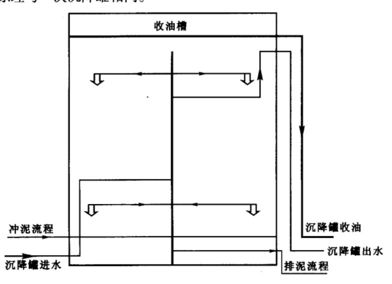



图3-6　二次沉降罐

5. 缓冲罐

缓冲罐如图3-7所示,在进入污水泵之前,有一个缓冲稳定时间,缓冲罐就起到了这个作用,此罐只有一个出口和一个进口。

6. 滤罐

滤罐如图3-8所示,滤罐正常工作时:阀门A、C开,阀门B、D关,当反冲时:阀门A、C关,阀门B、D打开。滤罐里面装满石英砂,反冲时间大约15 min。

7. 排泥压泥(图3-9)

每隔4小时对一次、二次沉降罐内的污泥外排一次,排泥时,首先开起压力冲洗流程,将罐底的污泥搅动(大约10 min),再依次打开排泥阀门,将污泥排至污泥池。沉降后,清水由清水泵打入沉降罐,污泥由压泥泵送至压滤机,压滤机靠高压将污泥挤压成泥饼,泥饼外运,水由回水流程输至提升池。

8. 污泥池

排泥池如图3-10所示,水质改性工艺中污泥的排放及处理是保证生产正常

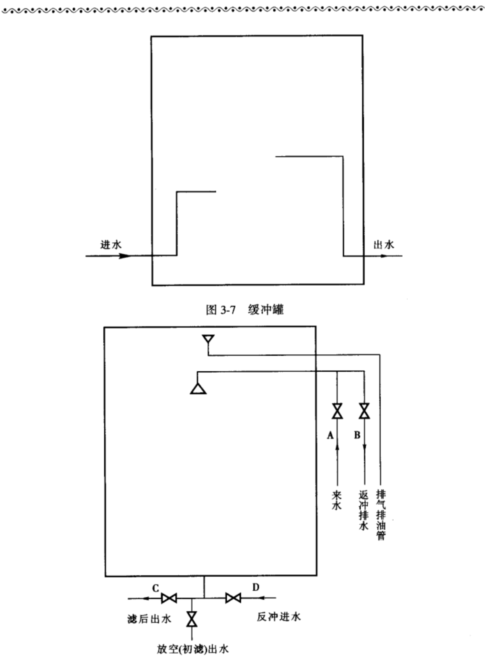



图 3-7　缓冲罐



图 3-8　过滤罐

运行的重要组成部分，结合站内场地条件，在原污泥干化场的位置上拆除后新建污泥池一座，容积 400 $m^3$，以供排放污泥，同时还可作为临时事故池应急使用。

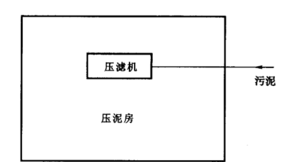



图 3-9　压泥房

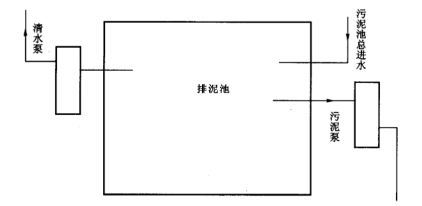



图 3-10　排泥池

9．污泥处理装置

(1) 污泥的性质

新工艺中由于采取加药反应，使悬浮物从系统中及时沉降分离出来，确保污水水质，从系统中产生一定量的污泥，需及时排出。污泥产生量约为 0.35‰～0.5‰。

系统中产生的污泥其化学成分如表 3-1、表 3-2 所示。

表 3-1　污泥残渣成分分析结果(未锻烧含水 45%)

| 分析项目 | $SiO_2$ | $CaO(CaCO_3)$ | MgO | MnO | ∑Fe | $SO_4^{2-}$ | $Cl^-$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 含量/% | 4.2 | 41.90 | 2.97 | 0.062 | 1.66 | 1.5 | 2.90 |

表 3-2　污泥残渣成分分析(锻烧后)

| 分析项目 | $SiO_2$ | $CaO(CaCO_3)$ | MgO | MnO | ∑Fe | $SO_4^{2-}$ | $Cl^-$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 含量/% | 5.84 | 61.8 | 4.46 | 0.087 | 2.48 | 1.65 | 3.46 |

电镜扫描结果显示：烘干后残渣系白云石结晶，其尺寸为长方体 21 μm × 8 μm，正方体 21 μm；2 ~ 5 μm 占 80%，> 15 μm 占 5%，< 2 μm 占 15%。

从表 3-1、表 3-2 中数据可以看出，污泥主要成分为 $CaCO_3$，易沉降，无公害，适合于回填用土。

(2) 浓缩处理

排放的污泥经静置后，去掉上层清水，仍有较大的体积，含水率约 90%，不浓缩处理不便于运输和综合利用，而且会污染环境。需建立一套高效实用的污泥浓缩系统。由于污泥主要成分为 $CaCO_3$ 及其他无机盐类，容易脱水过滤，经考察污泥脱水设备使用情况，结合该污泥的特性，本报告提供两种处理设施供选择。

污泥排放到污泥池后，上层清水用污水回收泵输入系统利用，污泥用奈莫污泥泵送入厢式过滤机过滤，进行脱水处理，处理后的污泥含水率约 50% ~ 55% 成块状。

厢式压滤机是带有滤饼压榨机构的压滤机，其特点是单位过滤面积占地少，对物料的适应性强，过滤压力高，饼含水率低，特别对粘细物粒的分离，更具有独特的优越性。该机在滤室的一侧放置弹性压榨膜，膜的里侧通入带压的流体，以便挤压滤室内的滤饼，其过滤原理是：滤布平铺在滤板表面，被突起的沟纹支撑着，夹紧以后在压紧面之间滤布作为密封面间的填料，每相邻二块滤板之间的空膜成为一个个单独的滤室。过滤时悬浮液由中央进料口进入各个滤室、滤液在供料压力推动下，通过滤布纤维间隙流到滤板沟纹表面，汇聚后流出滤板。悬浮液中的固体物质，逐渐在滤布表面积聚形成了滤渣层。在形成的初期，有些微粒可能比布纹间隙更小，从而通过间隙进入滤液。但是有些和布纹间隙相等的微粒在进入布纹间隙时而被卡住里面，这样堆积起来使得渗水间隙更小，这种现象称作微粒架桥现象。由于微粒架桥现象提高了过滤精度，实际上滤布的作用是为了保证形成初期滤渣层，而具有截留的滤渣颗粒远小于布纹间隙。给料压力是推动悬浮液透过滤渣层的动力。给料压力越大，过滤速度就越快，过滤出来的滤液就越多，为了进一步减少滤饼的含水率，向压榨腔输送压缩空气，使压榨膈膜鼓涨，压榨滤饼并吹干，使滤布和滤饼的接触面上水分降低，粘度下降，从而使滤饼在卸料时容易从滤布上脱离下来，其操作程序如图 3-11 所示。

由于在污水处理中加有混凝剂，因此在污泥处理中不需加其他药剂便可完成污泥浓缩处理工作，其主要设施如下：

污泥池 2 × 200 $m^3$　　　1 座；

污泥池刮泥机　　　2 台；

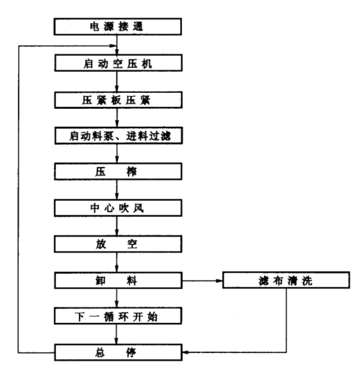



图 3-11　压滤机操作程序图

污水回收泵　　　　　　　1 台；

奈莫污泥泵　　　　　　　2 台；

厢式膈膜压滤机　　　　　2 台；

10. 自动控制系统

1) 必要性

由于需要处理的污水量是变化的，而且污水的组成也是变化的，如果采取按平均处理水量来均匀加药，势必会造成污水酸碱度波动大，水质不稳定，也会导致加药成本的升高。因此，采用自动加药监控系统，通过测量处理污水的总流量及加药后的水质指标，控制各种药剂的加量，实行自动监控。同时可使流程平稳运行，提高自动化程度，减轻工人劳动强度，提高劳动生产率。

2) 系统主要功能

(1) 实时在线监测污水处理过程中的各种工艺参数，如来水流量、各种药剂加量、沉降罐出口 pH 值、缓冲罐液位等，根据生产需求直接输出各类生产报表，以提高生产管理的自动化水平。

(2) 根据来水流量及工艺要求，自动控制各种水处理药剂的加入量，以确保

水处理工艺正常运行、提高处理后的水质。

(3) 对各种工艺参数越限及一次仪表的故障进行自动诊断并输出声/光报警信号,以确保生产过程的安全性。

3) 系统总体结构

本系统采用集散型计算机控制系统,将生产管理与过程控制彻底分开,充分发挥上位微机与下位工业控制机的各自功能特点,上位机采用PC(586)个人微机,充分发挥其强大的图形处理及数据管理能力,以优质的图形画面显示污水处理整体工艺流程,并实时在线显示流程中各监测点工艺参数的变化情况,并记录存盘,以便随时查阅,同时产生各类生产报表,实现生产调度管理的自动化。由于上位机采用的是通用微机,由其记录存盘的各类现场数据、生产报表,可直接作为生产历史资料存档,便于在办公室个人微机上随时查阅。

下位机,以工业级单片微机为主体,外加人－机接口,信号采集输入通道、控制输出通道、声/光报警电路等部分组成,主要完成各工艺参数的实时在线自动检测、各种药剂加量的自动控制、参数越限报井、二次仪表自检及故障报警等功能,实现对污水处理过程的自动监测与控制。

系统结构如图3-12所示。

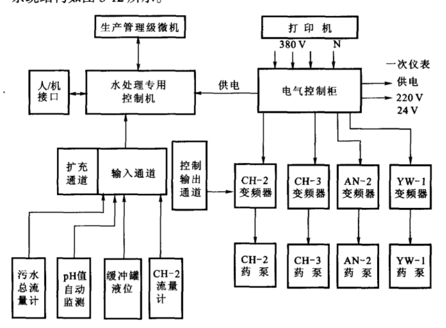



图3-12 自动控制示意图

4) 系统特点

(1) 上位管理微机采用通用个人微机,由其产生生产报表等资料,在大多数办公室微机上可直接调用。

(2) 下位控制机采用工业级单片微机、集成度高、体积小,安全、可靠。

(3) 下位控制微机的输入、输出通道留有扩展,可根据用户将来需求,扩充监测,控制参数。

(4) 下位控制机与电气控制部分及变频器等在结构上一体化,组成整体的水处理专用控制设备,便于现场安装、调试与维护。

(5) 系统开发有自检及对一次仪表的故障检测功能,以提高系统的可靠性,并便于系统维修。

(6) 下位控制机有专用简便的操作按键及 LED 显示器,便于现场操作员操作使用。对上位机操作只要通过提示菜单与鼠标配合即可,无需专门培训。

(7) 在控制柜中配备有 220 V 与 24 V 两种一次仪表的供电电源,便于一次仪表的配套。

(8) 对一次仪表的输入信号配有光电隔离装置,以提高系统的抗干扰能力。

(9)可与二线制、四线制、三线制、电信信号制、电压信号制等各种一次仪表直接对接,兼容性强。

5) 污水处理药剂加量控制方案

(1) CH－2 药剂加量控制方案:具体控制结构如图 3-12 所示。

(2) 对于其他几种药剂:加量控制采用开环比值控制,结构如图 3-13 所示。

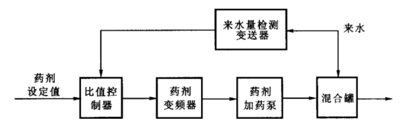



图 3-13　自动加药示意图

由于其他几种药剂加药泵采用计量泵,线性度好,开环控制即可满足工艺要求,同时可减少一次仪表,降低系统造价。

6) 主要技术指标

(1) 系统供电 380 V。

(2) 一次仪表供电输出:220 V,24 V。

(3) 一次仪表信号:4～20 mA,1～5 V。

(4) 参数控制精度 0.5 级。

(5) 参数检测:控制周期 1 s。

(6) 控制误差 ±1%。

(7) 环境温度: -20~60 ℃。

(8) 控制柜尺寸:18 cm×80 cm×60 cm。

## 第二节　常规水处理流程改造

以临南注水站为例:

结合现场设施场地条件,需对两座 1 000 $m^3$ 沉降罐进行改造,以加强排污效果;增加混合反应器,利用现有加药设施用于碱、混凝剂、稳定剂等三种药剂的加药,新建助凝剂加药装置一套;现有一、二级过滤器,过滤面积小,因污染严重,内部构件腐蚀损坏,修复使用经济上不合算,原计划更换为石英砂过滤器,本次一同更新为 3 台 $\phi$3 000×4 000 的过滤罐以保证过滤效果;利用原站内 100 $m^3$ 污泥浓缩罐作为过滤罐反冲洗水回收罐;为使系统中排出的污泥及时得到处理,拆除原污泥干化场,新建污泥池 1 座,污泥处理装置一套;为使药剂连续准确地加入,提高管理水平,降低药剂成本,新建自动监控加药装置一套;主要工艺管道,闸阀配套等,对新增加的机泵设备进行电力配套设计施工;同时建设加药工棚,污泥处理工棚及其相应的设备基础等土建工程。

### 一、新建加药装置

新的水处理工艺加药种类有助凝剂等 4 种,根据处理水量及需配制的浓度,确定加药泵及药剂池的规格、型号等,现站内有 10 台 500 mL/h 的柱塞加药泵及配套药剂池 10 个,经改造调整后用于碱 SH-3、混凝剂和稳定剂三种药剂的加入,增加助凝剂加药设备。新建助凝剂加药间。助凝剂地下池 2 个,加药罐 2 个;新建复合碱储药池 2 个,加药罐 4 个;新建混凝剂配药罐 1 个,加药罐 4 个。

### 二、增加混合反应器及改造沉降罐

新的水处理工艺加药为在混合反应器中加入并进行化学反应,然后进入沉降罐进行沉降,实现水、污泥的分离。

污水中杂质沉降的完全与否直接关系到处理水质的好坏,沉降的污泥必须及时彻底地从污水系统中分离出来,因此将原 1 000 $m^3$ 沉降罐改造加强其排泥功能,使污水中的污泥能迅速地沉降排出。

1. 混合反应器

① 混合反应器　$V=10\ m^3$,1 台,主要内容见表 3-3。

表 3-3

| 编　　号 | 主要内容 |
| --- | --- |
| 1 | 进水管 |
| 2 | 加药管(助凝剂) |
| 3 | 加药管(复合碱) |
| 4 | 加药管(混凝剂) |
| 5 | 出水管 |
| 6 | 放气排污管 |
| 7 | 放空管 |
| 8 | 污水回收管 |

2. 改造沉降罐

1 000 $m^3$,2 台,改造主要内容见表 3-4。

表 3-4

| 编　　号 | 改造主要内容 | 备注 |
| --- | --- | --- |
| 1 | 蒸汽管 | |
| 2 | 收油总管 | |
| 3 | 溢流放空总管 | |
| 4 | 进水总管 | |
| 5 | 污油回收管 | 原油 |
| 6 | 污水回收管 | 原油 |
| 7 | 沉降罐放空管 | 原油 |
| 8 | 沉降罐进水管 | |
| 9 | 沉降罐出水管 | |
| 10 | 压力水冲泥管 | |
| 11 | 沉降罐溢流管 | |
| 12 | 沉降罐收油管 | |
| 13 | 沉降罐进蒸汽管 | |

续表 3-4

| 编　号 | 改造主要内容 | 备注 |
| --- | --- | --- |
| 14 | 沉降罐蒸汽回水管 | |
| 15 | 超越管 | |
| 16 | 沉降罐排泥管 | |
| 17 | 沉降罐中心筒排泥管 | |
| 18 | 滑泥坡 | |

## 三、更换过滤系统

现有的一、二级过滤罐原设计为核桃壳滤料，由于污水长期不达标，已被油、悬浮物等污染，目前已停用多时，而且单台过滤器过滤面积小，阻力大，压力损失大，无法保证正常的水处理需要。需新建 3 套过滤面积较大的过滤器，同时对其前后管道闸阀配套，完善反冲洗器回收装置，利用现有的污泥浓缩罐改造为反洗水回收罐，使过滤系统能正常工作，采用无烟煤、石榴石等组成双滤料。

自动过滤罐　$\phi$3 000 × 4 000，3 套；

配套闸阀管网等；

反洗水回收泵，1 台；

污泥浓缩罐改造为反洗水回收罐，2 座。

## 四、污水泵设备改造

改造主要内容见表 3-5。

表 3-5

| 编号 | 改造主要内容 |
| --- | --- |
| 1 | 压力表 |
| 2 | 截止阀 |
| 3 | 钢制同心大小头 |
| 4 | 钢制偏心大小头 |
| 5 | 电动机 |
| 6 | 离心泵 |

## 五、土建工程

土建工程主要是新建助凝剂加药工棚和压滤机工棚及有关设备基础，将现化验室改造为自动监控值班室，不需另行修建房屋。

（1）新建污泥池 2 个。主要内容见表 3-6。

表 3-6

| 编号 | 主要内容 |
|---|---|
| 1 | 吸水喇叭口 |
| 2 | 喇叭口支座 |
| 3 | 启闭机 |
| 4 | 刮泥机 |
| 5 | 污泥泵 |
| 6 | 污水回收泵 |

（2）新建压滤机房 1 个。

（3）污水泵房改造。

（4）排污系统管网完善。

（5）热力网改造。

## 五、电器配套工程

本工程改造新增各种电机 14 台（套），总功率 158 kW，常用功率 70 kW，新增部分需在原站内配电中心进行单台设备配电，增加配电柜和动力电缆等。

# 第四章　水质改性现场实施

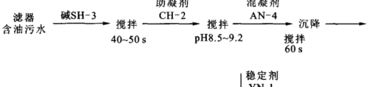
## 第一节　现场改性水 pH 值及药剂配方的调整

临南污水水质改性处理工艺流程改造完成以后，进行了现场污水水质改性工艺流程的试运行，根据室内研究的改性水处理药剂配方进行加药处理，根据处理的水质情况进行药剂配方及加药量的调整。加药的调整主要是调整复合减和助凝剂石灰乳的配比关系，使之达到最佳的 pH 值和较小的污泥量，同时使加药成本较低，污水水质达到要求。通过现场连续加药运行及调整，得到了合理的加药方案，保证改性水的水质全面达到设计的水质指标。

### 一、水质改性处理工艺流程的运行及管理

1．药剂投加方案

根据实验研究的结果，经筛选复配后的处理工艺及加药流程如图 4-1 所示。



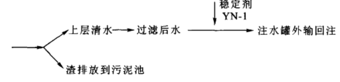




图 4-1　加药流程

改性水使用的处理药剂为：

(1) 混合碱 SH－3；

(2) 助凝剂 CH－2；

(3) 混凝剂 AN－4；

(4) 稳定剂 YN－1。

2. 改性水 pH 值的优选及药剂配方确定

根据实验研究的药剂配方，进行现场试验，实时监测 pH 值、腐蚀率、悬浮固体含量、含油量等主要水质指标，对水质改性药剂配方进行调整。通过调整药剂配方实现 pH 值的调节，使改性水水质各项指标达标，确定现场加药配方及最佳 pH 值。

1) 在线腐蚀监测技术

常规的腐蚀评价方法是静态挂片失重法，该方法周期长(30 天)，不能满足改性水 pH 值的优选及药剂配方调整的需要。在线腐蚀监测技术可以达到快速、准确评价现场油田污水腐蚀介质的目，为改性水 pH 值的优选及药剂配方调整提供了重要依据。

(1) 腐蚀测试的基本原理

MICROCOR 腐蚀测试仪探头为一种碱感应线圈，并将其厚度等分成 256 000 分。把探头置入被测样品中，随着时间的推移，探头将逐渐被腐蚀，结果磁感应线圈产生的磁场强度随之发生变化。探头将这种信号传输给变送器，变送器又将该信号转换成数据信号传输到记录器，最后通过计算机将记录器中的数据卸载到计算机中，由计算机处理数据，计算出钢铁在该样品中的腐蚀速度，腐蚀测试程序图如图 4-2 所示。

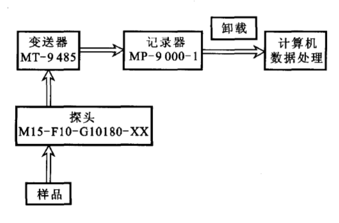



图 4-2

(2) 腐蚀测试方法的研究

① 研究并制定 MICROCOR 腐蚀测试仪操作规程

a. 仪器安装：MICROCOR 腐蚀测试仪系美国 CORTEST 公司制造，属高精密度仪器，价格昂贵。该仪器安装操作难度大。如果仪器安装不正确，则仪器不能正常工作，无法进行腐蚀测试，甚至导致仪器损坏，造成经济损失。我们项目组

人员认真阅读仪器说明书，掌握仪器工作原理，然后绘出仪器安装示意图。经项目组全体人员认真分析、反复修改、讨论，终于做到 MICROCOR 腐蚀测试仪安装一次成功。

b. 制定 MICROCOR 腐蚀测试仪操作规程：严密、科学、规范的操作规程是腐蚀测试结果准确、可靠的重要保证，也是腐蚀测试仪正常工作的前提条件。而 MICROCOR 腐蚀测试仪说明书只粗略地介绍了一些基本操作，不能适应室内及现场测试的需要。因此，需要尽快研究、制定一套科学、规范的 MICROCOR 腐蚀测静态挂片失重法进行对比试验，考查了 MICROCOR 腐蚀测试仪腐蚀测试方法的可试仪操作规程，充分发挥 MICROCOR 腐蚀测试仪快速、准确测试油田腐蚀的特点，为油田的生产、科研服务。我们项目组人员抓紧时间，加班加点对 MI-CROCOR 腐蚀测试仪进行调试，并试测样品。经多次修改、讨论，反复验证，终于完成《MICROCOR 腐蚀测试仪操作规程》的编制工作。

② MICROCOR 腐蚀测试仪腐蚀测试与静态挂片失重法的比较

通过对相同腐蚀介质，同一条件下 MICROCOR 腐蚀测试仪测试可靠性，实验结果见表 4-1。

**表 4-1 腐蚀快速评价方法与静态挂片失重法对比试验结果**

| 测试方法 | 静态挂片失重法 | | 腐蚀快速评价方法 | |
|---|---|---|---|---|
| 缓蚀剂 | 腐蚀速率/($mm \cdot a^{-1}$) | 缓蚀率/% | 腐蚀速率(密尔/年) | 缓蚀率/% |
| 空白 | 0.101 2 | | 6.0 | |
| PYH - 922 | 0.045 0 | 55.5 | 2.5 | 58.3 |
| SLP - 4 | 0.022 8 | 77.5 | 1.5 | 75.0 |
| 复 - 10 | 0.016 2 | 84.0 | 1.0 | 83.3 |
| 复 - 11 | 0.014 7 | 85.5 | 0.9 | 85.0 |
| 大明 | 0.040 5 | 60.0 | 2.3 | 61.7 |
| 博兴 | 0.012 8 | 87.3 | 0.9 | 85.0 |

由表 4-1 说明两种腐蚀评价方法的实验结果(缓蚀率)基本一致，表明腐蚀快速评价方法完全可以应用于油田的腐蚀测试。

(3) 在线腐蚀监测

根据 MICROCOR 腐蚀测试仪对腐蚀介质、温度、压力、环境等的要求，结合临南联合站实施水质改性工程项目之际，选取临南滤后作为腐蚀监测点。

利用快速腐蚀测试仪，实现了临南现场腐蚀实验监测。为及时调整临南联合站加药配方提供了重要依据，达到了缩短水质改性工程试运周期、节省人力、生产成本的目的。

2）自动监测控制系统

改性水水质能否达标关键取决于改性水 pH 值的控制。通过建立自动监测控制系统实现：

（1）实时在线监测污水处理过程中的来水流量、各种药剂加量、沉降罐出口 pH 值、缓冲罐液位等参数，根据生产需求直接输出各类生产报表。

（2）根据来水流量及工艺要求，自动控制各种水处理药剂的加入量。

（3）自动加药，根据来水量变化调整加药量，严格控制改性水的 pH 值，确保改性水的水质稳定。

3）改性水 pH 值的优选及药剂配方确定

根据实验研究的药剂配方（表 4-2），进行现场试验，对改性药剂配方继续进行调整，优选 pH 值，现场试验结果见表 4-3。

**表 4-2　临南水质改性药剂室内配方**

| pH | 药剂加量/($mg\cdot L^{-1}$) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| | SH-2 | CH-2 | AN-4 | YN-1 |
| 8.5 | 330 | 200 | 20 | 18 |

**表 4-3　临南水质改性药剂配方现场试验结果**

| 编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| SH－2/($mg\cdot L^{-1}$) | 350 | 330 | 280 | 250 | 200 | 250 |
| CH－2/($mg\cdot L^{-1}$) | 240 | 200 | 200 | 200 | 200 | 150 |
| AN－4/($mg\cdot L^{-1}$) | 20 | 20 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| YN－1/($mg\cdot L^{-1}$) | 20 | 18 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| pH 值 | 9.1 | 8.4 | 8.2 | 8.1 | 7.9 | 7.6 |
| 悬浮固体/($mg\cdot L^{-1}$) | 6.8 | 5.5 | 4.3 | 4.5 | 5.6 | 9.8 |

续表 4-3

| 编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 含油/(mg·L⁻¹) | 1.0 | 1.1 | 1.3 | 1.3 | 2.0 | 2.2 |
| 腐蚀率/(mg·L⁻¹) | 0.151 8 | 0.110 5 | 0.073 0 | 0.074 0 | 0.201 8 | 0.212 7 |
| 结垢情况描述 | 较严重 | 轻微 | 基本不结垢 | 基本不结垢 | 轻微 | 轻微 |

根据表 4-3 临南水质改性药剂配方现场试验结果,综合考虑改性水各项水质指标以及药剂成本,确定第 4 组药剂配方(见表 4-4)为临南水质改性工程现场药剂投加配方,改性水水质各项指标均达标。

**表 4-4 临南水质改性药剂现场配方**

| pH | 药剂加量/(mg·L⁻¹) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| | SH－2 | CH－2 | AN－4 | YN－1 |
| 8.1 | 250 | 200 | 15 | 10 |

3. 排污

临南油田联合站每天可产生污泥 15 t 左右,需要及时排泥,保障水处理流程、设备平稳运行。

1) 冲排泥

接收罐、沉降罐每天排泥一次;混合反应器及沉降罐每 4 小时各排泥一次。

2) 排渣

每两天对缓冲罐进行一次放空排渣,每周对注水罐进行一次放空排渣。

3) 要求

(1) 每次排泥时应先开闸阀再开蝶阀,排泥时观察取样口排出液体澄清度,当取样口液体基本澄清后,关闭排污阀记下排污时间,按照确定的排污时间,依次在沉降罐的其他排污口进行排污。排泥完毕后关紧取样口,保证无泄漏现象。冲泥时与水外输工联系,控制好泵的排量。每次冲、排泥时只能打开一个阀门。

(2) 排污后,污泥池上层清水静止 1 小时后,启动污水提升泵将泥池上层清水提升输入系统,保持污泥池液位位于挡泥板以下。每次排污完毕,应检查污泥池出口处是否仍在漏水。如漏水则应检查各排污口是否关严,以防污水池发生溢池事故。

## 二、水质分析

1．水质改性前后的主要水质指标变化

1）离子含量

污水处理前后水质离子成分分析汇总于表 4-5。

**表 4-5　临南工业污水处理前后离子含量(mg/L)**

| 离子名称 | 改性前 | 改性后 |
|---|---|---|
| $K^+ + Na^+$ | 12 204 | 12 122 |
| $Ca^{2+}$ | 1 805 | 1 692 |
| $Mg^{2+}$ | 178 | 170 |
| $Sr^{2+}$ | 238.7 | 227.9 |
| $Ba^{2+}$ | 15.9 | 19.04 |
| 总 Fe | 8.10 | 1.44 |
| 总 S | 28.53 | 27.26 |
| $Cl^-$ | 25 004 | 25 518 |
| $CO_3^{2-}$ | 0 | 0 |
| $HCO_3^-$ | 379.8 | 157.2 |
| 游离 $CO_2$ | - | - |
| 矿化度 | 39 920 | 39 990 |
| pH 值 | 6.6 | 8.4 |
| 水型 | $CaCl_2$ | $CaCl_2$ |

从表 4-5 中可以看出，处理前后污水中主要离子成分基本没变化，除 pH 值上升，$HCO_3^-$、$CO_2$ 及总 Fe 大幅度下降外，其他主要离子含量基本不变，$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$、$Sr^{2+}$ 等成垢离子略有下降。

2）水质指标

在 50 ℃条件下，测得水质改性前后主要水质指标变化见表 4-6。可以看到，水质改性后各项指标均达到或好于行业标准。

表 4-6　污水改性前后主要水质指标变化

| 分析项目 | pH 值 | 固含量 /(mg·L⁻¹) | 含油 /(mg·L⁻¹) | 平均腐蚀率* /(mm·a⁻¹) | 细菌/(个/mL) | | 总铁 /(mg·L⁻¹) | 溶解氧 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | SRB | TGB | | |
| 行业标准 | – | ≤5.0 | ≤10.0 | ≤0.076 | 25 | 25 | <0.5 | <0.05 |
| 改性前（临南滤后） | 6.6 | 11.0 | 19.3 | 0.534 4 | 100 | 100 | 6.8 | 0.01 |
| 改性处理后（临南滤后） | 8.2 | 4.2 | 0 | 0.151 8 | 10 | 1 | 0.32 | 0.04 |
| 第二泵站 | – | 4.6 | 0.53 | 0.0 762 | 1 | 1 | 0.23 | 0 |
| 夏 52 – 23 配 | – | 3.9 | 3.49 | – | 100 | 100 | 0.58 | 0 |
| 夏 52 – 23 井 | – | 1.7 | 0 | – | 1 | 100 | 0.32 | 0.01 |

## 第二节　水质监测点选择

### 一、腐蚀监测网络的建立

临南油田矿化度高，pH 值低，油田产出水有利于硫酸盐还原菌的繁殖，因而有极强的腐蚀性。随着油田的不断开发，综合含水不断上升，腐蚀日趋加剧。临南来水腐蚀率最高时达到 4 mm/a，严重超标。油水井管柱、油套管腐蚀、穿孔严重，甚至报废。地面管线腐蚀、穿孔频繁，严重制约了油田的发展和经济效益的提高。

对于油田混输系统采用地面管线挂片的方法进行腐蚀情况监测，全面掌握临南油田混输系统的腐蚀状况，了解油田的各种腐蚀因素，研究制定适合本油田现状的防腐蚀措施，扭转油田腐蚀状况严峻的被动局面，使油田防腐蚀效果好，达到延长油田生产系统设备及流程的使用寿命，节约生产成本的目的。

1．腐蚀监测网络及监测点的优化

根据混输管线腐蚀严重程度、管网流程、区域性、安全性等原则优选腐蚀监测点。主要内容如下：

(1) 腐蚀严重程度：选取腐蚀最为严重的混输管线进行腐蚀监测，同时兼顾中等腐蚀及轻微腐蚀的混输管线的腐蚀监测，达到全面掌握临南油田混输系统

的腐蚀状况。

(2) 管网流程：根据输油流程即油井井口→计量站油阀组→集输干线→联合站油阀组→三相分离出水→来水→滤后→注水站作为腐蚀监测点。

(3) 区域性：根据不同区块选取有代表性的管网流程作为腐蚀监测网络。

(4) 安全性：选取腐蚀监测点的位置时尽量考滤：避免老百姓破坏腐蚀监测装置以及盗油和管网完好无破损。一般将腐蚀监测点选在站内。

2. 腐蚀挂片监测装置

(1) 带压开孔装置：可以在不停产状态下开孔作业，安装腐蚀监测装置。从而保障了原油产量，节省了大量人力、物力。

(2) 腐蚀检测装置：该装置如图 4-3 所示，可根据管线的类型选择不同型号的检测装置，使试片悬挂位置合理；试片取挂完全不需将装置卸下，即可完成操作，避免了管线及设备的污染；试片固定在试片夹座上，由专用工具沿轨道下放，保证了试片侧面迎着水流方向。而且可根据不同的监测目的，调整挂片的形式和数量，并可同时检测腐蚀和结垢情况，具备在线取样的功能。适用于温度高、腐蚀性强的油水介质。

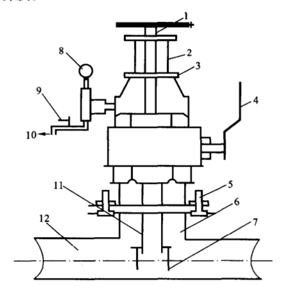



图 4-3　腐蚀结垢检测装置

1—拉杆；2—取放器；3—锁母；4—控制手柄；5—螺栓；6—预留接头；7—试片；8—压力表；9—卸压开关；10—取样口；11—绝缘棒；12—管道

(3) 挂片取放器：把减轻挂片取放工作的劳动强度、减少操作人员两方面作为挂片取放器设计理念。该装置重量轻，使用安全可靠，操作方便。一人即可完

成全部挂片的取放工作。

## 二、水质监测网络的建立

临南油田储层物性在纵向和平面上存在很大差异,非均质性严重。渗透率级差较大。储层平均有效孔隙度19.3%,平均气测渗透率为$145\times10^{-3}\ \mu m^2$,临南油田整体属于中低渗透油田,临南油田孔隙半径较小。孔隙半径平均值小于5 μm。

因此临南油田对注入水水质提出了更高要求。这就要求搞好水质监测工作,包括悬浮固体、粒径中值、含油量、平均腐蚀率、细菌、溶解氧、硫化氢、铁、pH值等水质指标的监测。重点搞好悬浮固体、平均腐蚀率、pH值等水质指标的监测,确保油田注入水水质达标。

1. 水质检测内容

1) 滤膜系数

滤膜系数以 *FM* 表示,其大小可以说明水质的好与坏。一般的说,*MF* 大表示水中悬浮固体少,水质好。

在恒压下(控制容器压力为0.14 MPa),使已知体积(1 000 mL)的水流过孔隙尺寸为0.45 μm 的滤膜,所用时间为7 min,则滤膜系数为:

$$MF = \frac{1\ 000\ \text{mL}}{0.14\ \text{MPa}\times 7}$$

2) 腐蚀率

腐蚀率即腐蚀速度,也叫腐蚀速率,用于表示腐蚀的快慢,以毫升/年表示。其值越大腐蚀速度越快。该值可通过腐蚀挂片,试棒失重或仪器法求得。向污水中投加缓蚀剂,及时清除管壁、管壁的污垢及罐底的淤泥可有效的减缓腐蚀速度,延长设备、管线的使用寿命。

3) 结垢率

结垢率即结垢速度或速率,以毫米/年表示。我们油田测量的方法是:实测沿流程几个取水样点的成垢离子数,沿程成垢离子数逐渐减少说明离子变成了垢;不减少则说明没有结垢。列如,实测来水成垢离子数$Ca^{2+}$为500 mg/L,出站水离子数$Ca^{2+}$为400 mg/L,则相对变化量为$(500-400)/500=20\%$。

通过加防垢剂可以降低结垢率,维持正常生产,通常控制结垢率在5%以内比较安全,对比加药前、后的结垢率,可以评定防垢剂的防垢效果。

4) 悬浮固体含量

一定体积的污水中所含的难溶固体的量为悬浮固体含量,以毫克/升表示。

水中悬浮固体含量越高，回注时越容易堵塞油层空隙。用滤纸或微孔薄膜过滤器测定该指标时，当一定体积的水通过滤器时，被截留下来的固体（油除外）量为悬浮固体含量。

5）含油量

含油量是污水净化的重要指标。油能把滤罐中的砂粒黏结在一起，堵塞滤层空隙，造成滤料中毒，给反洗造成困难。所以要在除油罐中尽量把油除去。同理含油污水注入地层会形成乳化塞段，堵塞油层孔隙，降低注水井的吸水指数；吸附加入的化学药剂，使药效降低；少量排放也会污染水体，造成油的浪费。

6）细菌总数

污水中生长着多种细菌，危害最大的是硫酸盐还原菌、铁细菌、腐生菌。细菌造成的主要危害是腐蚀和堵塞。因此需要监视细菌的生长情况，以便采取杀菌措施并合理确定加药量。

7）溶解氧含量

氧是溶解气体中最有害的一种，浓度很低也会引起严重腐蚀。氧是腐蚀原电池的强烈的阴极去极化剂，使腐蚀速度加快。

污水中溶解的氧是在采集和净化过程中，由于曝气和系统密闭不严而进入水中的。在非密闭流程中，沿流程氧含量逐渐升高，氧进入系统会引起严重腐蚀，生成的铁氧化物，和其他氧化物，是油层空隙常见的堵塞物。因此，要对氧含量加以严格限制，尤其对高矿化度水，氧含量要低于 0.05 mg/L。

8）硫化物含量

污水中的硫化物主要是硫化氢，它可能是原来就存在于水中的，或由硫酸盐还原菌的活动引起的。即使含量不高也会引起严重腐蚀。

9）铁含量

采出水中铁含量甚微，铁含量高低标志腐蚀程度是重还是轻。污水中的铁以 $Fe^{2+}$ 或铁化合物的形式存在。常用铁浓度监视腐蚀情况，水中沉淀出的铁化合物是地层的堵塞物，油田规定净化污水含总铁不大于 0.5 mg/L。

2. 水质监测网络及监测点的优化

(1) 管网流程：根据注水流程即水站来水→滤后→注水站→配水间→注水井作为水质监测点。

(2) 区域性：根据不同区块选取夏 32 块和夏 70 块有代表性的管网流程作为水质监测网络。

(3) 周期性：腐蚀率、细菌项目每月监测一次；悬浮固体含量、结垢率、悬浮固体含量、含油量、溶解氧含量、硫化物含量、铁含量、pH 值项目每月监测二次。

## 第三节 岗位设置及岗位职责

### 一、岗位设置

根据临南联合站水处理设备及流程具体情况，水质改性工程运行特点，岗位设置要求科学实用、高质、高效原则，将各岗位设置为水质管理岗、技术员岗、加药岗、化验岗、提升岗、外输岗、过滤反冲岗、污泥压滤岗等，需工作人员50人。

### 二、主要岗位岗位责任制

1. 技术员岗位责任制

(1) 对站长负责，加强本单位的技术管理，搞好技术指导和技术服务工作。

(2) 认真贯彻工程设计和工艺流程方案，严格执行工艺纪律。负责单位的工艺流程改造的技术工作。

(3) 严格落实技术标准和技术规程，负责本单位技术标准和技术指标的指定和实施。

(4) 负责技术资料的管理、分析、总结、归档，定期写出本单位的技术总结。

(5) 负责本单位的技术培训工作，上好技术文化课，开展群众性的技术练兵活动，当好队长的参谋，协助队长全面完成各项生产任务。

(6) 深入生产现场，解决本单位生产中的技术难题，优化生产工艺。

(7) 根据本单位的特点负责新工艺、新技术、新设备、新材料、新工具的推广应用，开展技术革新活动，提高单位经济效益。

(8) 协助有关科研部门，搞好科学试验工作。

2. 水化验工岗位责任制

1) 岗位专责制

(1) 掌握无水水质、化验仪器性能及操作方法，掌握污水含油、含铁及机杂指标的化验方法。

(2) 定时取样化验三项指标。

(3) 掌握各环节水质情况，把好水质合格关。

(4) 保证仪器的卫生和灵敏度，合理使用药品和试剂。

(5) 资料填写工整准确、按时汇报化验结果。

(6) 加强练兵，做到一专多能，搞好卫生。

2) 接班制

接班人员提前半小时到岗接班，交接生产任务指标、仪表、仪器及材料消耗情况，设备运转及保养情况，场所卫生及布置工作情况。

3）巡回检查制

每小时沿路线巡回检查一次，发现问题及时汇报处理。

4）设备维护保养制

化验仪表仪器要保持清洁、干燥，定期校对及时填写档案、台账。

5）质量负责制

（1）保证污水质量，机杂≤5 mg/L，含油≤10 mg/L，含铁≤0.5 mg/L。

（2）管理指标：三项水质指标化验率≥98%，资料全准、无涂改。

6）技术练兵制

技术练兵要有计划，一月一考核，对新工人定师徒合同，以老带新，逐步达到“四懂、三会”

7）安全生产制

树立安全第一的思想，熟练使用消防设备、消防器材，遵守劳动纪律。

8）经济管理制

用料有计划、消耗有定额，开展技术革新活动，降低成本，在水质达标的基础上，降低污水处理成本，提高经济效益。

3．加药工岗位责任制

1）岗位专责任制

（1）掌握加药泵的性能结构原理，会启停加药泵。

（2）定时巡回检查，查看泵的压力表是否平稳，声音是否正 常，润滑油液位是否合适。加药池药液下降是否正常。

（3）检查加药流程时否正确。

（4）岗位卫生是否干净，排污沟是否畅通干净、药剂池内是否有漂浮物。

（5）认真取全、取准各项资料，字迹公正，清洁认真。

（6）加强岗位练兵，做到一专多能。

2）接班制

（1）接班人员提前半小时到岗接班。

（2）交接岗位设备运行情况、岗位卫生情况、工用具情况。

3）巡回检查制

每小时按巡回检查路线检查一次，发现问题及时汇报处理。

4）设备维护保养制

加药泵和加药流程要时刻保持干净无污，随时调整下药量，随时观察设备运

行状况，发现问题及时汇报处理，并填写好设备运行记录。

5）质量负责制

（1）保证加药泵正常运行，加药均匀。

（2）每天按要求严格加药，不得擅自调整加药量。

（3）资料准确提前及时无涂改、无撕报表现象。

6）技术练兵制

技术练兵要有计划，一月一考核，制定师徒合同，逐步达到"四懂、三会"。

7）安全生产制

树立安全第一的思想，熟练掌握安全知识、消防知识，熟练使用消防器材，遵守劳动纪律。

8）经济管理制

用料有计划，消耗有定额，开展技术革新活动，降低成本，把好收油、排渣、放空、反冲质量关，提高水质质量。

4. 过滤反冲工岗位责任制

1）岗位专责制



（1）严格执行岗位责任制和操作规程，会正确倒通流程。

（2）及时与提升泵工和水外输泵工联系，保证反冲质量。

（3）每班对所用滤罐反冲一次，对比反冲前后水质，若超标，应重新反冲，直至达到标准方可。

（4）负责设备保养及卫生，准确填写资料。

（5）反冲时发现问题要及时处理汇报。

2）交接班制

（1）接班人员必须提前半小时到岗，认真交接。

（2）分岗交接完，接班班长开班前会，交班班长介绍情况。

（3）交接完，双方签名。

3）巡回检查制

（1）每小时按规定标准认真巡回检查，发现问题要及时处理汇报，班长按时巡查，了解生产情况并定时向值班干部汇报。

（2）气候变化或生产不正常时，要加大检查力度。

4）设备维护保养制

（1）当班工人要对设备进行保养，保证不锈、不松、不漏。

（2）压力表每年校对一次，电器设备和仪表每年校对一次，安全阀和安全设备按规定检查校对。

(3) 及时填写设备档案、台账。

5) 质量负责制

(1) 污水水质指标：含油≤10 mg/L，含机杂≤5 mg/L，含铁≤0.5 mg/L。

(2) 三项指标达标率≥98%，资料准确、齐全。

6) 技术练兵制

(1) 每人有练兵计划和记录，每月一次考核，奖惩兑现。

(2) 对新工人要定师徒合同，直至新工人能正确操作为止。

7) 安全生产制

(1) 非岗位人员不得进站，新工人必须要严格考核合同后方可单独顶岗。

(2) 会使用消防器材及设备。

8) 经济管理制

(1) 用料有计划，消耗有定额，开展修旧利废和技术革新。

(2) 按定额控制好成本。

5. 污泥压滤工岗位责任制

1) 岗位专责制

(1) 熟悉本岗流程，设备性能和技术规范。



(2) 勤与班长、计量工联系，负责污泥压滤，设备维护保养工作并做好记录。

(3) 管好工用具及清洁卫生。

2) 接班制

(1) 接班人员提前半小时到岗，认真交接。

(2) 分岗交接完，接班班长开班前会，交班班长介绍情况。

(3) 交接完双方签名。

3) 巡回检查制

(1) 每小时巡回检查一次，发现问题及时处理汇报，班长按时巡查，了解生产情况。

(2) 气候变化或生产不正常时，加密检查次数。

4) 设备维修保养制

(1) 当班工人对设备进行保养做到不锈、不松、不漏、不缺、不损。

(2) 压力表每年校对一次，电器设备及仪表每年校对一次，安全阀及安全设备每半年校对一次。

(3) 及时填写设备档案、台账。

5) 质量负责制

(1) 泥饼含水率不得超过50%。

(2) 压紧压力保持在 18 ~ 22 MPa,压率压力保持在 0.7 ~ 0.9 MPa。

(3) 资料录取准确,填写认真齐全。

6) 技术练兵制

(1) 每人有练兵计划和记录,每月一考核,奖惩兑现。

(2) 对新工人教育要定师徒合同,考试合格方能顶岗。

7) 安全生产制

(1) 非岗位人员不得进站。本岗工人不得违章操作,必须严格执行岗位责任制及操作规程。

(2) 会使用消防器材及设备。

8) 经济管理制

(1) 用料有计划,消耗有定额,开展修旧利废和技术革新活动。

(2) 按定额控制好成本。

## 二、岗位操作规程

为保证水质改性工艺流程的正常运行及各项管理,制定了各岗位操作规程,水质改性的水质检测由污水处理站和工艺所的化验室完成。

1. 化验岗

临南联合站水质化验主要负责日常的水质化验。主要化验悬浮固体含量和含油量指标。化验的操作规程及需要的设备见第五章。

2. 工艺所

工艺所化验室主要负责改性水处理药剂的质量检验及其他水质指标。详见第五章。

3. 过滤罐反冲洗操作规程

(1) 开柜门合上空气开关 $QF_1$、$QF_2$、$QF_3$、$QF_4$、$QF_5$。

(2) 将波段开关选择到"连续"位置。

(3) 选择滤罐,如 1 # 罐工作则按下"滤罐"按钮,直到数码管显示"1000"为止。

(4) 按下启动按钮,则 1 # 罐进入工作。

(5) 如要 2 # 关、3 # 罐投入工作,则重复第 3、4 步即可。

(6) 如果要某罐停止工作,则先选择该罐,直接按"停止"按钮。

(7) 如果设备出现故障,按下"总停"按钮,切断控制电源,再查故障原因。

(8) 设备第一次启动前,将选择开关拨到"手动"为止,在选择 1 # 罐,合上"加水"开关,给 1 # 罐加水,水加满后断开加水开关,重复该步骤,给 2 # 、3 # 罐

加水。

4．冲排泥岗操作规程

1）工艺操作

(1) 水外输岗人员应平稳控制来水量，保证来水量在 150～200 $m^3/h$。

(2) 水外输工应在 9:00 及 21:00 准确读出电磁流量计读数并详细记录在交接班纪录上。

(3) 冲排泥：接收罐每天 9:00 排泥一次，沉降罐由 8 点班人员负责每天 10:00 冲泥一次；混合反应器及沉降罐每天 2:00、6:00、10:00、14:00、18:00、22:00 各排泥一次。

(4) 排渣：8 点班每星期一、三、五、日对缓冲罐进行一次放空排渣，每星期四对注水罐进行一次放空排渣。

2）注意事项

(1) 每次排泥时应先开闸阀再开蝶阀，排泥时观察取样口排出液体澄清度，当取样口液体基本澄清后，关闭排污阀记下排污时间，按照确定的排污时间，依次在沉降罐的其他排污口进行排污。排泥完毕后关紧取样口，保证无泄漏现象。冲泥时与水外输工联系，控制好泵的排量。每次冲、排泥时只能打开一个阀门。

(2) 排污后，污泥池上层清水静止 1 小时后，启动污水提升泵将泥池上层清水提升输入系统，保持污泥池液位位于挡泥板以下。每次排污完毕，应检查污泥池出口处是否仍在漏水。如漏水则应检查各排污口是否关严，以防污水池发生溢池事故。

5．刮泥机操作规程

刮泥机是用来将污泥池刮到泥提升泵的设备，刮泥机有 4 各工作流程：放下刮泥板、从北往南刮泥、提起刮泥板、从南端回到北端起点。

(1) 启动前的检查：检查各连接螺栓是否齐全紧固，检查四个行程开关是否齐全完好，检查刮泥板钢丝绳是否有断股现象，检查传动链条有无损伤，检查三相电压是否平衡。

(2) 全自动刮泥：将手动和自动选择按钮打到自动为止，合上电源开关，刮泥车按照预先设定好的程序来完成下板、刮泥、提板回升四个步骤。该设备是行进式设备，即使是自动运行，现场也许有人监护。

(3) 行车刮泥：

① 将手动和自动按钮打到手动。

② 合上电源开关。

③ 按提板下降启动按钮，提板下降当下降到池底时，按提板下降停止按钮。

④ 按停车行进按钮，刮泥车前进刮泥，当行车前进到离池 1 m 处，按行车前进停止按钮。

⑤ 按提板上升启动按钮，上提刮泥板，当提板上升到接近水平位置时，按提板上升停止按钮。

⑥ 按停车启动按钮，刮泥车退回，当退至起始位置时，按停止按钮。

(4) 刮完泥后，断开电源方可离去。

*6. 压滤机操作规程*

本机在操作过程时，各工序控制都有单独的按钮控制，可根据工艺需要选择操作顺序。其工作循环综述如下：

(1) 将“操作 - 自动”按钮置于自动位置，“停顿 - 连续”按钮置于连续位置，“停止 - 循环”按钮置于循环位置。

(2) 按下“油缸压紧”按钮，高低压油泵运转，压紧阀吸合，压紧板在主油缸活塞推动下将所有滤板锁紧，直至调定压力，自动关机，并处于保压状态，此时保压指示灯亮。

(3) 根据需要，进行进将、压榨等过滤液操作，可根据需要由用户自备系统进行，也可利用本机电气箱上所备按钮及输出电源，控制进浆泵、阀，洗涤泵、阀，压榨泵、阀等。注：输出继电器触点容量：角头数：2 × 2，电压 380 V，额定电流 6 A。

(4) 卸料。按下“油缸板开”按钮，油缸运转，压紧板退回至初始位置后自动停顿。随时卸料，拉板器自动开始运动，往复移动，把滤板逐块拉开，滤饼从滤布上剥离落下。拉板结束后拉板器自动停止。在初始位置，经“间隔时间”继电器(位于电控箱上，可根据需要调节时间长短)延时后，主油缸自动再次顶出，推动压紧板重新锁紧滤板进入下一个工作循环。

(5) 集液盘是收集压滤过程中的漏液，除卸料工序时集液盘离开集液位置处，其他时间集液盘均应在集液位置，它的移动是集液盘的“离位”和“复位”按钮进行控制的。

(6) 注意事项：

① 若在一个循环结束后，需进行滤布更换整理，清洗或需要进行第二工作循环准备工作时，可将“停止 - 循环”旋钮置于停止位，此时，在进行第二次过滤时，需按上述(2) ~ (4)项重新操作。

② 如拉板器在工作过程中发生某些故障，不能自动运转时，或拉板器需停止在任意位置时可将“操作 - 自动“旋钮置于操作位置，此时拉板器往复移动由钮点操作。

③ 当"停顿 - 连续"旋钮置于停顿位置时,进行卸料操作时当油缸带动压紧板回到初始位置时,拉板器不会自动进行卸料动作。若需卸料可按电控箱上的"卸料"按钮,此时,卸料动作才会自动进行。

④ 在机器旁设有"暂停 - 继续"按钮,可根据情况暂时中止油缸压紧或拉板器的动作,此时各工作程序均处于保持状态,当情况消除后可按"继续"按钮,此时机器继续执行暂停前的动作。当需停止机器时须按电控箱上的"总停"。此按钮不能代替。

⑤ 工作结束后,将控制箱上的总断路器拉下,切断电源。

# 第五章　水质指标分析方法及操作规程

## 第一节　水质指标分析方法

### 一、悬浮固体含量

1. 原理

对悬浮固体含量的测定,本标准推荐采用滤膜过滤法。该法系让水通过已称至恒重的滤膜,根据过滤水的体积和滤膜的增重计算水中悬浮固体的含量。

2. 设备及材料

a. 微孔薄膜过滤试验仪或其他同类仪器;

b. 真空泵;

c. 微波炉或烘箱;

d. 天平:感量为 0.1 mg ;

e. 滤膜:孔径 0.45 μm;

f. 装有氮气的钢瓶;

g. 量筒:1 000 mL;

h. 不含铅汽油。

3. 分析步骤

(1) 将滤膜放入蒸馏水中浸泡 30 min,并用蒸馏水洗 3~4 次。

(2) 取出滤膜放在微波炉中,在 70 ℃下烘 3 min(或在烘箱中,90 ℃下烘 30 min),取出后放入干燥器冷至室温,称重。

(3) 按上述(1)~(2)条重复操作,直至恒重(二次称量差小于 0.2 mg)。

(4) 将欲测水样装入微孔薄膜过滤试验仪中。

(5) 将已恒重的滤膜用水润湿装到微孔滤器上。

(6) 用氮气加压,使薄膜过滤试验仪内的压力保持在 0.1~0.15 MPa ,打开阀门过滤水样,并记录流出体积。

(7) 用镊子从滤器中取出滤膜并烘干,用汽油冲洗滤膜直到滤液无色为止(至少洗 4 次),取出滤膜烘干。

(8) 再用蒸馏水洗滤膜至水中无氯离子。

(9) 再按(2)条步骤操作。

4. 计算结果

悬浮固体含量按下式计算：

$$C_x = \frac{m_h - m_q}{V_w}$$

式中　$C_x$——悬浮固体含量,mg/L;

$m_q$——试验前滤膜质量,mg;

$m_h$——试验后滤膜质量,mg;

$V_W$——通过滤膜的水样体积,L。

5. 注意事项

(1) 若水样不含油,则在分析步骤中可省去洗油操作。

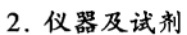
(2) 若水中悬浮固体含量较低,则应增加过滤水样的体积。

## 二、含油量

1. 原理

污水中的油质可以被石油醚、汽油、三氯甲烷等有机溶剂提取,提取液的颜色深浅度与含油量浓度呈线性关系,因此可以用比色的方法进行测定。





2. 仪器及试剂

a. 722 分光光度计(紫外,可见光波段);

b. 天平:感量为 0.1 mg;

c. 无水氯化钙或无水硫酸钠:分析纯,500 ℃煅烧 1 h;

d. 不含铅汽油或石油醚;

e. 分液漏斗:250,500 mL;

f. 细口瓶:100,500 mL;

g. 刻度移液管:1,5 mL;

h. 比色管(或容量瓶):50,100 mL;

i. 盐酸溶液(1:1);

j. 量筒:100,250,1 000 mL。

3. 标准油的提取

取适量含油水样置于分液漏斗中,加入一定量的石油醚或汽油,在酸性条件下提取水中油品,提取液经无水氯化钙(或无水硫酸钠)脱水后过滤,滤液于 78 ~ 80 ℃水浴上蒸去石油醚或汽油,即得标准油样。

4. 标准油溶液的配制

称取 0.5 000 g 标准油,用石油醚或汽油溶解于 100 mL 容量瓶内并稀释至刻度,此溶液含油浓度为 5.0 mg/mL。

5. 标准曲线的绘制

用移液管分别吸取 0.00,0.50,…,3.00 mL 标准油溶液置于 7 只 50 mL 比色管中,用汽油稀释至刻度并摇匀,以汽油为空白,在 722 分光光度计上比色(电压 10 V,波长 430 nm,比色皿 3 cm),根据测得的光密度值和对应的含油量在直角坐标纸上绘制标准曲线(亦可选用其他波段)。

6. 分析步骤

(1) 将水样移入分液漏斗中,加盐酸溶液(1:1)2.5~5.0 mL。用 50 mL 汽油分 2 次萃取水样,每次都将洗取样瓶后的汽油倒入分液漏斗中并振摇 1~2 min。

(2) 将 2 次萃取液都收集于 50 mL 比色管中,用汽油稀释到刻度,盖紧瓶塞并摇匀,同时测量被萃取后水样体积(应减去加盐酸体积),若萃取液混浊,应加入无水硫酸钠(或无水氯化钙),脱水后再进行比色测定。

(3) 用萃取剂(汽油)作空白样,在 722 分光光度计上测其光密度值(测定条件同 5 条),在标准曲线上查含油量。

7. 计算结果

$$C_o = 10^3 \times \frac{m_o}{V_w}$$

式中 $C_o$——含油量,mg/L;

$m_o$——在标准曲线上查出的含油量,mg;

$V_w$——萃取水样体积,mL。

8. 相对偏差

平行样的相对偏差不超过 15%。

## 三、总铁含量

总铁含量的测定,室内推荐采用磺基水杨酸法,野外快速测定推荐采用硫氰酸盐法和测铁管法。

1. 磺基水杨酸比色法

1) 原理

在酸性介质中,水样中的二价铁离子用高锰酸钾或双氧水氧化,控制溶液的 pH 值(pH = 1.8~2.5),三价铁离子与磺基水杨酸反应生成紫色络合物,其颜色强度与三价铁离子的含量成正比,借此进行比色测定水中含铁总量。

2）仪器及试剂

a. 722 分光光度计(可见光波段)；

b. 比色管:50 mL;

c. 容量瓶:50 mL;

d. 胖肚移液管:25 或 50 mL;

e. 刻度移液管:1.0,5.0 和 10 mL;

f. 双氧水:分析纯;

g. 硫酸:分析纯,密度 1.84 $g/cm^3$;

h. 高锰酸钾:分析纯;

i. 磺基水杨酸;

j. 盐酸:分析纯,密度 1.19 $g/cm^3$;

k. 铁铵矾:分析纯;

l. 氨水:分析纯。

3）准备工作

a. 配制 100 g/L 磺基水杨酸溶液。

b. 配制 pH = 2.2 的缓冲溶液:吸取 0.2 mol/L 的盐酸溶液 230 mL,与 0.2 mol/L 的苯二甲酸氢钾溶液 250 mL 混合后用蒸馏水稀释至 1 000 mL。

c. 铁标准溶液:准确称取 0.8 634 g 铁铵矾([$FeNH_4(SO_4)\cdot 12H_2O$])置于烧杯中,加蒸馏水使之溶解,再加入 5 mL 硫酸,最后将溶液转移到 1 000 mL 容量瓶中,并用蒸馏水稀释到刻度后摇匀,此溶液每毫升含三价铁离子 0.10 mg;

吸取上述溶液 10.00 mL(或 50.00 mL)置于 100 mL 容量瓶中,并用蒸馏水稀释到刻度后摇匀,此溶液中三价铁的浓度为 0.01 mg/mL(或 0.05 mg/mL)。

d. 配制 10 g/L 高锰酸钾溶液。

e. 配制盐酸溶液(1:1)。

4）铁标准曲线的绘制

a. 在 50 mL 容量瓶中分别加入浓度为 0.01 mg/mL 的铁标准溶液 0.00,0.50,1.00,1.50,2.00,3.00,4.00,5.00 mL;

b. 用蒸馏水稀释到 25 mL,加入 pH = 2.2 的缓冲溶液 10 mL 及 10% 的磺基水杨酸溶液 1.00 mL,并用蒸馏水稀释到刻度后摇匀,放置 20 min;

c. 在 722 分光光度计上以含铁为零的溶液为空白,在波长 500 nm 处测定光密度值,根据铁的含量与测得的光密度值绘制直角坐标标准曲线。

5）分析步骤

a. 吸取水样 25 mL(若水样混浊,需过滤)置于 50 mL 比色管中,用蒸馏水作

空白,各加入盐酸溶液(1:1)1.00 mL;

b. 向上述 a 项的比色管中先各加 1 滴 10 g/L 高锰酸钾溶液,待颜色褪去后再补加 1.0 mL;

c. 将上述 b 项比色管放到水温为 80 ℃的水浴中 30 min,若高锰酸钾的颜色褪去,应再补加直至颜色不褪为止;

d. 待上述 c 项溶液冷却后再加入 1~2 滴双氧水使颜色褪去,沉淀溶解;

e. 用氨水调节上述 d 项溶液的 pH 值在 2.0 左右,再加入双氧水 0.2~0.5 mL;

f. 向上述 e 项溶液中加入 pH=2.2 的缓冲溶液 10 mL,100 g/L 的磺基水杨酸溶液 1.00 mL,用蒸馏水冲至 50 mL,摇匀放置 20 min 后比色测定(比色条件同上述 4 中 c 项)。

注:若水样是未加任何化学剂的清水,则取 25 mL 水样置于比色管中,可省略上述 b~d 项步骤,直接加入 0.20~0.5 mL 双氧水进行氧化,再按 e~f 项操作。

6) 计算结果

总铁含量按下式计算:

$$C_t = m_t \times 10^3 / V_w$$

式中 $C_t$——水样中总铁含量,mg/L;

$m_t$——在标准曲线上查出的总铁含量,mg;

$V_w$——水样体积,mL。

7) 相对偏差

水中含铁量小于 0.5 mg/L 时,相对偏差小于 20%;水中含铁量大于 0.5 mg/L 时,相对偏差小于 10%。

8) 注意事项

a. 若水样颜色较深,应做空白校正。

b. 磺基水杨酸与三价铁离子反应,在不同的 pH 值溶液中生成不同的络合物。在 pH 值较低的溶液中络合物较稳定,因此,溶液的 pH 值应控制在 1.8~2.5之间。

2. 现场快速测铁法——硫氰酸盐法

1) 原理

在酸性条件下,高锰酸钾可将二价铁离子氧化成三价铁离子,而三价铁离子与硫氰酸盐作用,生成红色络合物,其颜色深浅与高铁离子成正比,此法可测水中总铁。反应式如下:

$$Fe^{3+} + nCNS^- = [Fe(CNS)_n]^{3-n}$$

2）材料及试剂

a．比色管：25 或 50 mL；

b．注射器或移液管；1 或 5 mL；

c．盐酸溶液（1+1）；

d．500 g/L 硫氰酸铵溶液；

e．铁标准溶液；

f．10 g/L 的高锰酸钾溶液。

3）分析步骤

a．取 10 或 50 mL 水样放入 50 mL 比色管中，此管为样品管；

b．取 10 或 50 mL 蒸馏水置于另一支 50 mL 比色管中，此管为标准管；

c．在样品管、标准管中各加入盐酸溶液（1:1）1.0 mL，逐滴加入 10 g/L 的高锰酸钾溶液至红色不褪，放置 2 min，摇匀后再加入 500 g/L 的硫氰酸铵溶液 2.00 mL，摇匀后静置 5 min；

d．用注射器（或移液管）取标准铁溶液向标准管中逐滴加入，边摇边对比，直到两管颜色相同为止，记下消耗铁标准溶液的体积 $V_t$。

4）计算结果

铁含量按下式计算：

$$C_t = V_t \times T_t \times 10^3 / V_w$$

式中　$V_t$——在标准管中加入铁标准溶液的体积，mL；

$T_t$——铁标准溶液的浓度，mg/mL。

3．现场快速测铁法——测铁管法

测铁方法按测铁管生产厂家的使用说明进行操作。

4．注意事项

a．含油污水在处理过程中，由于加入了破乳、缓蚀、杀菌、防垢等化学剂，严重干扰铁的测定，所以用高锰酸氧化破坏有机物时，高锰酸钾必须过量；

b．硫氰酸盐法测铁，此法显色后稳定性差，所以标准与样品应同时操作；用测铁管法测定时，一般测得结果偏低。

## 四、平均腐蚀率

1．原理

将试片悬挂在注水体系内，在正常生产条件下，30±2 d 后取出，根据试验前后试片的损失量计算平均腐蚀率。

2. 材料及试剂

a. 滤纸;

b. 干燥器;

c. 游标卡尺:精度为 0.02 mm;

d. 天平:感量为 0.1 mg;

e. 石油醚:分析纯;

f. 丙酮:分析纯;

g. 无水乙醇:分析纯;

h. 柠檬酸三铵:分析纯;

i. 7701 缓蚀剂或同类产品。

3. 试片的加工

1) 材质

应以现场实际使用的钢材加工成试片,一般亦可使用 A3 钢。

2) 试片的形状及尺寸

试片采用长方形,外形尺寸 $l \times b \times h$:76 mm × 13 mm × 1.5 mm,在一端距边线 10 mm 处钻一直径为 8 mm 小孔并打号。



3) 试片加工要求

试片经刨、磨工序使其表面粗糙度 $R_a$ 为 0.63 ~ 1.25 μm。

4. 准备工作

1) 用游标卡尺测量试片的尺寸并计算表面积。

2) 用石油醚脱脂,再用无水乙醇清洗,取出试片用滤纸擦干,放在干燥器中 4 h 后称重,称准至 0.1 mg。

5. 配制试片清洗液

a. 称取柠檬酸三铵 10 g,加入 90 mL 蒸馏水使其溶解(使用时应在水浴上将溶液加热到 60 ℃)。

b. 在 5% ~ 10% 的盐酸溶液中加 1% ~ 2% 缓蚀剂(缓蚀剂浓度由空白片失重小于 1 mg 确定),摇匀待用。

6. 现场挂片

将准备好的试片固定在试片夹座上,然后安装在注水流程上,应使其试片侧面迎着水流方向,挂片时间 30 ± 2d。

7. 试验后试片的处理

将试片取出,用滤纸轻轻擦去油污。用丙酮洗油后放于清洗液(上述 5 中 a 项或 b 项)中 1 ~ 5 min(清洗时可用毛刷轻轻刷洗),试片清洗后用蒸馏水冲洗,

再用乙醇脱水并用滤纸擦干表面，将其存放于干燥器中 4 h 后称重。

8. 计算结果

计算公式如下：

$$F = (m_{gf} - m_{hf}) \cdot 3\,650/(S \cdot t_f \cdot \rho)$$

式中　$F$——平均腐蚀率，mm/a；

$m_{gf}$、$m_{hf}$——试验前、后试片质量，g；

$S$——试片表面积，$cm^2$；

$t_f$——挂片时间，d；

$\rho$——试片材质密度，$g/cm^3$。

## 五、腐生菌(TGB)、硫酸盐还原菌(SRB)与铁细菌含量

1. 原理

采用绝迹稀释法，即将欲测定的水样用无菌注射器逐级注入到测试瓶中进行接种稀释，送试验室培养。根据细菌瓶阳性反应和稀释的倍数，计算出水样中细菌的数目。

2. 材料

a. 腐生菌(TGB)测试瓶；

b. 铁细菌测试瓶与指示剂；

c. 硫酸盐还原菌(SRB)测试瓶；

d. 1 mL 注射器(在 121 ℃灭菌 20 min)；

e. 恒温培养箱；

f. 电热消毒器。




3. 分析步骤

细菌测定推荐采用三次重复法，也可采用二次重复法。

1) 将测试瓶排成一组，并依次编上序号。若测铁细菌时，应先用无菌注射器分别向其测试瓶中加入 0.3～0.5 mL 指示剂。

2) 按上述 1)的步骤操作后，用无菌注射器取 1.0 mL 水样注入 1 号瓶内，充分振荡。

3) 用另一支无菌注射器从 1 号瓶内取 1.0 mL 水样注入 2 号瓶内，充分振荡。

4) 再更换一支无菌注射器从 2 号瓶中取 1.0 mL 水样注入到 3 号瓶中，充分振荡。

5) 依此类推一直稀释到最后一瓶为止。根据细菌含量决定稀释瓶数，一般

稀释到7号瓶。

6) 把上述测试瓶放入恒温培养箱中(培养温度控制在现场水温的±5 ℃内),SRB菌2周后读数,TGB菌和铁细菌7 d后读数。

4. 细菌生长的鉴别

SRB瓶中液体变黑或有黑色沉淀,即表示有硫酸盐还原菌。TGB瓶中液体由红变黄或混浊即表示有腐生菌。铁细菌测试瓶出现棕红色沉淀即表示有铁细菌。

5. 菌量计量

1) 稀释法三次重复菌量统计见表5-1。

**表5-1 稀释法三次重复菌量统计数表**

| 生长指标 | 菌量/(个/mL) | 生长指标 | 菌量/(个/mL) | 生长指标 | 菌量/(个/mL) |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 000 | 0.0 | 201 | 1.4 | 302 | 6.5 |
| 001 | 0.3 | 202 | 2.0 | 310 | 4.5 |
| 010 | 0.3 | 210 | 1.5 | 311 | 7.5 |
| 011 | 0.6 | 211 | 2.0 | 312 | 11.5 |
| 020 | 0.6 | 212 | 3.0 | 313 | 16.0 |
| 100 | 0.4 | 220 | 2.0 | 320 | 9.5 |
| 101 | 0.7 | 221 | 3.0 | 321 | 15.0 |
| 102 | 1.1 | 222 | 3.5 | 322 | 20.0 |
| 110 | 0.7 | 223 | 4.0 | 323 | 30.0 |
| 111 | 1.1 | 230 | 3.0 | 330 | 25.0 |
| 120 | 1.1 | 231 | 3.5 | 331 | 45.0 |
| 121 | 1.5 | 232 | 4.0 | 332 | 110.0 |
| 130 | 1.6 | 300 | 2.5 | 333 | 140.0 |
| 200 | 0.9 | 301 | 4.0 | | |

(2) 稀释法二次重复菌量统计见表 5-2。

表 5-2　稀释法二次重复菌量计数法

| 生长指标 | 菌量/(个/mL) | 生长指标 | 菌量/(个/mL) | 生长指标 | 菌量/(个/mL) |
|---|---|---|---|---|---|
| 000 | 0.0 | 110 | 1.3 | 211 | 13.0 |
| 001 | 0.5 | 111 | 2.0 | 212 | 20.0 |
| 010 | 0.5 | 120 | 2.0 | 220 | 25.0 |
| 011 | 0.9 | 121 | 3.0 | 221 | 70.0 |
| 020 | 0.9 | 200 | 2.5 | 222 | 110.0 |
| 100 | 0.6 | 201 | 5.0 | | |
| 101 | 1.2 | 210 | 6.0 | | |

(3) 重复样细菌计数示例。细菌的查表只与重复度有关，菌量数由表 5-2 中查出近似值，再扩大相应的次方数即可，细菌生长结果计算示例见表 5-3。

表 5-3　细菌菌量计数示例表

| 示例 | 长菌观察 | | | | | 生产指标 | 菌量/(个/mL) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 号瓶 | 2 号瓶 | 3 号瓶 | 4 号瓶 | 5 号瓶 | | |
| | 0 级 | 1 级 | 2 级 | 3 级 | 4 级 | | |
| 1 | + + | + + | − − | − − | − − | $200\times10^1$ | $2.5\times10^1$ |
| 2 | + − | − − | − − | − − | − − | $100\times10^0$ | $0.6\times10^0$ |
| 3 | + + + | + + + | + + + | + + − | − − − | $320\times10^2$ | $9.5\times10^2$ |
| 4 | + + + | + + + | + + + | + + + | + + + | $\geqslant300\times10^4$ | $\geqslant2.5\times10^4$ |

注：若无测试瓶，亦可采用自制培养基的试管稀释法，具体要求按微生物规范进行。



## 第二节　有关化验操作规程

### 一、WGZ－Ⅱ型光电浊度仪操作规程

(1) 检查仪器各部件是否齐全，并将各开关拨至起始位置，即关的位置。

(2) 将五芯连线一端插入主机电源插孔，另一端插入稳压电源插孔。

(3) 将电源线的一端插入仪器 220 伏插座内，另一端插入交流电源。

(4) 开稳压电源开关,指示灯亮。然后将主机量程开关旋至200挡,主机指示灯亮。

(5) 将装有标准样水的测试瓶用擦镜镜纸或绸布轻轻擦其外表面,切勿用手直接触及瓶子中部,而后将瓶插入孔内,盖好遮光罩。

(6) 旋转"量程"开关10挡,调节调零旋钮使仪表指针指向"0.2"处,工作校零即告结束,开始测量。

(7) 取出标准样水瓶放好,再取出任一测试瓶,倒入4/5的被测液体,重复(5)、(6)步骤,即可测出被测液体的浊度。

(8) 测试完毕将瓶子中液体倒出,依次用自来水、蒸馏水冲洗数次放好。

(9) "量程"开关旋至"关"位,关掉稳压电源,盖上仪器箱盖。

## 二、pH/lon510仪器操作规程

单点法校正:

(1) 选择pH值缓冲液,如pH值为7.00的缓冲液。

(2) 将两个探针浸泡到标准缓冲液中。

(3) 按下"model"+"on/off"。

(4) 按上、下键调为p3.0,按回车键。

(5) 按上、下键调为nse,按回车键。

(6) 按下"CAL/MEAS"键进入pH值校正模式。[CAL]在液晶显示器上方出现说明仪器处于pH值校正模式。上方显示测量值,下方显示标准缓冲溶液pH的调节值。当[ready]出现在左倾角时说明测量的pH值稳定。

(7) 按回车键,即刻上面的校正值闪烁,校正值成功储存到仪器中。

(8) 如果采用单点法校正,按"CAL/MEAS"键返回测量模式,读取pH值。

## 三、电子分析天平操作规程

(1) 接通电源。

(2) 按一次"ON/OFF",即可开启开平。

(3) 待天平显示0.000后,即可进行称量操作。

(4) 将容器放置在称盘上,其重量即可显示。

(5) 按一次"TARE",天平显示0.000字样,容器的重量即被扣除。

(6) 放入待称量样品,天平显示即为其重量值。

(7) 按一次"ON/OFF",即关闭天平。

(8) 清理天平内脏物,拔下电源。

## 四、电热蒸馏水器操作规程

(1) 380 V 三相电源,要有良好接地线。

(2) 关闭放水龙头,打开进水龙头,将水注入蒸发锅内,使水位上升至玻璃水眼处(即水位线),关闭进水龙头。

(3) 接通电源,到锅内水将沸腾时打开进水龙头,调节进水流量,使冷却器外壳温度分别为:底部:38~40 ℃,中部:42~45 ℃,上部:50~55 ℃。

(4) 蒸馏水出水皮管不宜过长,切勿插入蒸馏水中,并保证皮管畅通。

(5) 使用后必须切断电源,待锅内水冷后放掉,并清洗干净。

(6) 安装地点必须有流量稳定充足的水源,防止突然断水,断水后应立即切断电源

## 五、722 型分光光度计操作规程

1. 准备工作

电源 220 V ± 10%,50 Hz 有接地线,1 cm 比色皿,分析时配制的标准色列。

2. 操作步骤

(1) 将灵敏度开关置于"1"挡。

(2) 打开电源开关,使仪器预热 30 min。



(3) 选择开关置"T"挡,将波长置于所测的波长。

(4) 打开试样室盖,调节"0%"旋钮使数字显示为"000.0"。

(5) 盖上试样室盖,调节"100%"旋钮使数字显示为 100.0%。如达不到,则适当增加灵敏度的挡位,后先后调节 0% 和 100% 旋钮。

(6) 以上步骤完成后,将选择开关置于"A"。

(7) 旋动吸光度调整旋钮,使数字显示为"000.0"。

(8) 移入被测溶液(标准色列),显示值即为试样的吸光度 A 值。

## 六、用测氧管测氧操作规程

1. 方法和原理

测氧管是根据比色法测定微量物质含量的原理制成,将桃红色显色剂在特定工艺条件下,还原成无色物质,这种物质和水中溶解氧定量反应,生成有色物质与标准色阶比色,确定水中溶解氧含量。

2. 测定步骤

(1) 打开闸门放水 3~5 min 后用橡胶管把取样漏斗连接到取样闸门上,不

得漏气，调节水量到 500 ~ 1 000 mL/min，水流数分钟至无气泡时再进行下步操作。

(2) 用小砂轮在离测试管尖端 6 mm 处刻一圈折痕（有些测氧管不用刻一圈折痕）插入取样漏斗中，折断测氧管尖端部分，水样自动吸入管内。

(3) 用手指在水中轻轻揿住管口，取出水面后来回颠倒数次直至管中液体色度均匀为止。

(4) 立即将测试管与测氧标准比色管比色，色度相同即为水样中含氧量，介于两个标准色阶管之间，取含量的平均值。

## 第三节　水处理药剂技术标准

### 一、SH - 3 复合碱技术标准

1. 主题内容与适用范围

本标准规定了水处理剂复合碱 SH - 3 的技术要求、试验方法、检验规则及储存，适用于 SH - 3 复合碱的生产和验收。

2. 引用标准

GB601 化学试剂滴定分析（容量分析）用标准溶液的制备，详见本章附录 2。

GB603 试验方法中的所有制剂及制品的制备，详见本章附录 3。

GB619 之规定进行取样及验收，详见本章附录 4。

3. 技术要求

SH-3 的技术要求见表 5-4。

表 5-4　SH-3 技术指标表

| 项目 | 外观 | pH | 密度/($g\cdot cm^{-3}$) | 总碱度/($mol\cdot L^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| 指标 | 略带白色浆状物液体 | >8 | 1.10 ~ 1.20 | ≥6.0 |

4. 检测方法

1) 外观目测法：有少量白色浆状物。

2) pH 值：取一定量样品用蒸馏水稀释放 1 000 倍后，要求 pH 值大于 8。

3) 密度：用液体密度计测量。

4) 碱度的测定。

5) 仪器。

(1) 酸式滴定管：50 mL。

(2) 锥形瓶:250 mL。

(3) 光电分析天平(0.000 1 g)。

(4) 托盘天平。

(5) 刻度吸管:2 mL、5 mL、10 mL。

6) 试剂。

(1) 无二氧化碳蒸馏水。用水制备标准溶液及稀释用的蒸馏水或去离子水,临用前煮沸 15 min,冷却至室温。pH 值应大于 6.0,电导率小于 2 μS/cm。

(2) 酚酞指示液。称取 1 g 酚酞溶于 100 mL95%乙醇中,用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液滴至出现淡红色为止。

(3) 甲基橙指示剂。称取 0.1 g 甲基橙溶于 100 mL 蒸馏水中。

(4) 碳酸钠标准溶液(0.5 000 mol/L)。称取 52.996 g(于 250 ℃烘干 4 h)的无水碳酸钠($Na_2CO_3$),溶于少量无二氧化碳水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。贮于聚乙烯瓶中,保存时间不超过一周。

(5) 盐酸标准溶液(1.0 000 mol/L)。用量筒准确量取 84.0 mL 浓盐酸(密度 = 1.19 g/mL),并用无二氧化碳蒸馏水稀释至 1 000 mL,此溶液浓度≈1.0 000 mol/L。其准确浓度按下法标定:

用无分度吸管吸取 25.00 mL 碳酸钠标准溶液于 250 mL 锥形瓶中,加无二氧化碳水稀释至约 100 mL,加入 3 滴甲基橙指示液,用盐酸标准溶液滴定至由桔黄色刚变成桔红色,记录盐酸标准溶液用量。按下式计算其准确浓度:

$$c_{HCl} = \frac{25.00 \times 0.5000 \times 2}{V}$$

式中　$c_{HCl}$——盐酸标准溶液浓度 mol/L;

$V$——盐酸标准溶液用量,mL。

7) 步骤

(1) 用移液管准确移取 5.00 mL SH－3 于 250 mL 锥形瓶中,用蒸馏水稀释至 100 mL,加入 4 滴酚酞指示液,摇匀。当溶液呈红色时,用盐酸标准溶液滴定至刚刚褪至无色,记录盐酸标准溶液用量。按下式计算复合碱的碱度:

$$c_{SH\text{-}3} = \frac{c_{HCl} \times V_{HCl}}{5.00} \quad (mol/L)$$

式中　$c_{HCl}$——盐酸标准溶液浓度,mol/L;

$V_{HCl}$——盐酸标准溶液用量,mL。

5. 检验规则

1) 出厂检验

产品由生产单位质检部门负责检验。

2）取样

每批产品随机抽取3份，2份检验，1份留样。取样时应充分摇匀，按从上、中、下各取500 mL，混合后备用。

3）平行测定次数

每个样品均应平行测定3次。

6. 贮存与外输

产品贮存期30 d，使用时搅拌均匀，塑料桶包装，50 kg/桶。

## 二、助凝剂技术标准

1. 主题内容与适用范围

本标准规定了CH-2助凝剂的技术要求，试验方法、检验规则及贮存。

本标准适用于CH-2助凝剂的生产和验收。

2. 引用标准

GB601 化学试剂滴定分析（容量分析）用标准溶液的制备，详见本章附录2。

GB603 试验方法中的所有制剂及制品的制备，详见本章附录3。

按GB619之规定进行取样及验收，详见本章附录4。

3. 技术要求

CH-2助凝剂的技术要求见表5-5。

表5-5 CH-2技术指标表

| 项目 | 外观 | 密度 g/mL | 细度（300目筛） | 盐酸不溶物 /% | 沉降性（10% CH-2剂100 mL） | 活性物 mg/mL |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 指标 | 白色浆状物 | 1.10～1.20 | 全部通过 | ≤0.10 | 上部清水≤58 mL（静置24 h） | ≥180 |

4. 检测方法

1）外观

目测法。

2）细度

称取100 g CH-2药剂试样，加水稀释，通过300目筛子，若全部通过为合格品。若有残渣颗粒留在筛网上，则为不合格品。

3）盐酸不溶物

用移液管准确移取2.00 mL的浆状药剂，加入20 mL 1:1的盐酸溶解，放置

一段时间直至不再溶解为止，然后用称量过的滤纸过滤，滤后将滤纸置于 110 ℃ 的恒温箱中直至恒重为止，取出准确称量。

$$盐酸不溶物(\%) = M_1/M_2 \times 100\%$$

式中　$M_1$——未溶物重量，g；

$M_2$——药剂重量，g。

4) 沉降性

取 100 mL 10%的溶液置于 100 mL 的具塞量筒中，摇匀后，在室温下恒温静置 24 h，上层清水≤58 mL 为合格。

5) 活性物的测定方法

(1) 试剂：

① 无二氧化碳蒸馏水。用水制备标准溶液及稀释用的蒸馏水或去离子水，临用前煮沸 15 min，冷却至室温。pH 值应大于 6.0，电导率小于 2 μS/cm。

② 酚酞指示液。称取 1 g 酚酞溶于 100 mL 95%乙醇中，用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液滴至出现淡红色为止。

③ 甲基橙指示剂。称取 0.1 g 甲基橙溶于 100 mL 蒸馏水中。

④ 碳酸钠标准溶液(0.500 0 mol/L)。称取 52.996 g(于 250 ℃烘干 4 h)的无水碳酸钠($Na_2CO_3$)，溶于少量无二氧化碳水中，移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。贮于聚乙烯瓶中，保存时间不超过一周。

⑤ 盐酸标准溶液(1.000 0 mol/L)。用量筒准确量取 84.0 mL 浓盐酸(密度 = 1.19 g/mL)，并用无二氧化碳蒸馏水稀释至 1 000 mL，此溶液浓度≈1.000 0 mol/L。其准确浓度按下法标定：

用无分度吸管吸取 25.00 mL 碳酸钠标准溶液于 250 mL 锥形瓶中，加无二氧化碳水稀释至约 100 mL，加入 3 滴甲基橙指示液，用盐酸标准溶液滴定至由桔黄色刚变成桔红色，记录盐酸标准溶液用量。按下式计算其准确浓度：

$$c_{HCl} = \frac{25.00 \times 0.500\,0 \times 2}{V}$$

式中　$c_{HCl}$——盐酸标准溶液浓度，mol/L；

$V$——盐酸标准溶液用量，mL。

⑥ 1.000 0 mol/L NaOH 标准溶液。用托盘天平准确称取 40.0 g NaOH 于 500 mL 烧杯中，加入 300 mL 无二氧化碳蒸馏水，搅拌溶解后，转入 1 000 mL 容量瓶中，用二氧化碳蒸馏水稀释至 1 000 mL，此溶液浓度≈1.0 000 mol/L。其准确浓度按下法标定：

用无分度吸管吸取 25.00 mL NaOH 标准溶液于 250 mL 锥形瓶中，加无二氧

化碳水稀释至约 100 mL,加入 3 滴酚酞指示液,用盐酸标准溶液滴定至红色刚刚变成无色,记录盐酸标准溶液用量。按下式计算 NaOH 标准溶液浓度:

$$c_{NaOH} = \frac{c_{HCl} \times V_{HCl}}{25.00}$$

式中 $c_{HCl}$——盐酸标准溶液浓度,mol/L;

$V_{HCl}$——盐酸标准溶液用量,mL。

(2) 步骤:用移液管准确移取 2.00 mL 助凝剂样品于 250 mL 锥形瓶中,准确加入 25.00 mL 浓度为 1.0 000 mol/L 盐酸标准液,充分搅拌溶解后,用蒸馏水稀释至 100 mL,加入 3 滴酚酞指示剂,用 1.000 0 mol/L NaOH 标准液滴定至由无色刚刚出现浅红色,记录 NaOH 标准溶液用量,用下式准确计算助凝剂活性物含量:

$$活性物含量 = \frac{c_{HCl} \times 25.00 - c_{NaOH} \times V_{NaOH}}{2.00} \times 37.00$$

式中 $c_{HCl}$、$c_{NaOH}$——分别为盐酸和 NaOH 标准液浓度;

$V_{NaOH}$——NaOH 用量。

5. 检验规则

1) 取样

每批产品随机抽取 3 份,2 份检验,1 份留样,取样时应充分搅拌,从上、中、下各取 500 mL,混合后备用。

2) 平行测定次数

每个样品均应平行测定 3 次。

3) 判定

检验结果如有一项不符合标准要求,应加倍取样复检。若仍有不合格项,则该批产品为不合格品。

6. 贮存与外输

因药剂生产时需搅拌,在贮存时应停止搅拌,产品外输时开动搅拌,搅拌均匀后即可外输,产品保存期为 5 d。

## 三、AN-4 混凝剂、YN-1 稳定剂技术标准

1. 主题内容与适用范围

本标准规定了 AN-4 混凝剂、YN-1 稳定剂的技术要求、试验方法、检验规则及贮存。

本标准适用于 AN-4 混凝剂、YN-1 稳定剂的生产和验收。

2. 引用标准

SY/T5329-94 注水水质标准及分析方法；

按 GB619-77 规定进行取样及验收。

3. 技术要求

AN-4 混凝剂、YN-1 稳定剂的技术要求见表 5-6。

表 5-6 YN-1、AN-4 技术指标表

| 项 目 | AN-4 | YN-1 | 备 注 |
|---|---|---|---|
| 外观 | 白色粉末状 | 略带微黄液体 | |
| pH 值 | ≥7.0 | ≤7.0 | |
| 水溶性 | 不溶物≤1% | 在水中迅速分散均匀 | |
| 除铁性 | $\sum$ Fe≤0.5 mg/L | | 来水 $\sum$ Fe≤80 mg/L |
| 除油性 | 含油≤10 mg/L | | 来水含油≤200 mg/L |
| 透光率/% | ≥95.0 | | |

4. 检测方法

1) 外观

目测法。

2) pH 值

取 AN-4 药剂加水溶解，用 pH 广泛试纸测得 AN-4 药剂的 pH 值≥7.0、YN-1 的 pH 值≤7.0 为合格产品。

3) 水溶性

用分析天平准确称取 1.0 g 左右的 AN-4 样品，用量筒量取 1 000 mL 蒸馏水将 JB 剂溶解于烧杯中，完全溶解后将上层清液倒掉一部分，继续加适量的蒸馏水于烧杯中进行稀释，如此反复操作 3～5 次，用准确称量过的定量滤纸过滤，然后将滤纸和不溶物置于 110 ℃的烘箱中直至恒重为止，取出称量。

不溶物含量 = 不溶物重量(g)/样品重量(g)

用量筒量取 50 mL YN-1 系列样品，加入到装有 950 mL 水的烧杯中，YN-1 系列均匀分散于水中。

4) 测试水的处理

取联合站来水 5 000 mL，升温至 35～45 ℃，加一定量的 CH-2 剂将 pH 值调最佳值，充分搅拌 3 min，加入 1%的 AN-4 系列溶液 9 mL(AN-4 剂的投加浓度为 20 mg/L)，继续搅拌 1～2 min，静置 15 min，取上层清液用砂滤装置过滤后加入 40

mg/L 的 YN-1 药剂,得到处理过的滤后水。

5) 除铁性

取按 4)中处理过的滤后水,测定滤后水的 $\sum$ Fe 含量应≤0.5 mg/L,否则为不合格品。参照 SY/T5329 - 94(88)。

6) 除油性

取按 4)中处理过的滤后水,测定滤后水的含油量,含油量应≤10 mg/L,否则为不合格品。参照 SY/T5329 - 94(88)。

7) 透光率

取按 4)中处理过的滤后水,以蒸馏水作为参比液,在波长为 480 nm 处测定滤后水的透光率。

5. 检验规则

1) 取样

每批产品随机抽取 3 份,2 份检验,1 份留样。

2) 平行测定次数

每个样品均应平行测定 3 次。

3) 判定

检验结果如有一项不符合标准要求,应加倍取样复检。若仍有不合格项,则该批产品为不合格品。

6. 贮存

AN-4 混凝剂是一种吸水性很强的固体,在贮存时应保证干燥,应存放在通风干燥的地方。

# 附录 1　波美度密度与含量关系数据表

波美度密度与含量关系数据表

| 玻美度 Be | 密度 | 含量 /% | 折算重量/t | 玻美度 Be | 密度 | 含量/% | 折算重量/t |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 溶液/m³ | | | | 溶液/m³ |
| 1.22 | 1.008 5 | 1.31 | 0.013 2 | 15.36 | 1.1185 | 18.90 | 0.211 4 |
| 2.42 | 1.017 | 2.59 | 0.026 3 | 16.17 | 1.125 5 | 19.95 | 0.224 5 |
| 3.47 | 1.024 5 | 3.87 | 0.039 6 | 16.96 | 1.132 5 | 21.00 | 0.237 8 |
| 4.43 | 1.031 5 | 5.13 | 0.052 9 | 17.81 | 1.140 0 | 22.03 | 0.251 1 |

续表

| 玻美度 Be | 密度 | 含量 /% | 折算重量/t | 玻美度 Be | 密度 | 含量 /% | 折算重量/t |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 溶液/$m^3$ | | | | 溶液/$m^3$ |
| 5.44 | 1.039 0 | 6.36 | 0.060 1 | 18.64 | 1.147 5 | 23.03 | 0.264 3 |
| 6.38 | 1.046 0 | 7.58 | 0.079 3 | 19.40 | 1.154 5 | 24.04 | 0.277 5 |
| 7.36 | 1.053 5 | 8.79 | 0.092 6 | 20.16 | 1.161 5 | 25.03 | 0.290 7 |
| 8.27 | 1.060 5 | 9.96 | 0.105 6 | 20.91 | 1.168 5 | 26.01 | 0.303 9 |
| 9.17 | 1.067 5 | 11.14 | 0.118 9 | 21.70 | 1.176 0 | 26.96 | 0.305 9 |
| 10.12 | 1.075 0 | 12.29 | 0.132 1 | 22.48 | 1.183 5 | 27.91 | 0.330 3 |
| 11.05 | 1.082 5 | 13.43 | 0.145 4 | 23.20 | 1.190 5 | 28.86 | 0.343 6 |
| 11.91 | 1.089 5 | 14.55 | 0.158 5 | 23.91 | 1.197 5 | 29.80 | 0.356 9 |
| 12.76 | 1.096 5 | 15.67 | 0.171 8 | 24.67 | 1.205 0 | 30.71 | 0.370 1 |
| 13.66 | 1.104 | 16.76 | 0.185 0 | 25.41 | 1.212 5 | 31.61 | 0.383 3 |
| 14.49 | 1.111 | 17.84 | 0.198 2 | 26.10 | 1.219 5 | 32.51 | 0.396 5 |

# 附录 2　GB601—77

本标准适用于制备准确浓度之溶液，应用于容量法测定化学试剂的纯度及杂质含量。

## 一、一般规定

(1) 本标准中所使用之水及稀释液在没有注明其他要求时，系指其纯度能满足试剂分析要求的蒸馏水或离子交换水。

(2) 工作中所使用的分析天平的砝码、滴管、容量瓶及移液管均需校正。

(3) 本标准溶液的浓度为标准温度 20 ℃时的浓度，否则予以补正。

(4) 本标准中凡规定用“标定”和“比较”两种方法测定浓度时不得略去其中任何一种，且两种方法测得的浓度值之相对误差不得大于 0.2%，以标定所得数字为准。

(5) 配制 0.02 N(M)或更稀的标准溶液时，应于临用前将浓度较高的标准溶

液用煮沸并冷却的水稀释,必要时重新标定。

(6) 碘量法的的反应温度在 15～20 ℃之间。

## 二、标准溶液的配制与标定

1.1 mol/L、0.5 mol/L 及 0.1 mol/L 盐酸标准溶液

(1) 配制:

1 mol/L 盐酸标准溶液:量取 90 mL 盐酸,注入 1 000 mL 水中。

0.5 mol/L 盐酸标准溶液:量取 45 mL 盐酸,注入 1 000 mL 水中。

0.1 mol/L 盐酸标准溶液:量取 9 mL 盐酸,注入 1 000 mL 水中。

(2) 标定:

a. 测定方法:

1 mol/L 盐酸标准溶液:称取 1.6 g 于 270～300 ℃灼烧至恒重的基准无水碳酸钠,称准至 0.000 2 g。溶于 50 mL 水中,加 10 滴溴甲酚绿 - 甲基红混合指示液,用 1 mol/L 盐酸标准溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色,煮沸 2 min,冷却后继续滴定至溶液呈暗红色。

0.5 mol/L 盐酸标准溶液:称取 0.8 g 于 270～300 ℃灼烧至恒重的基准无水碳酸钠,称准至 0.000 2 g。溶于 50 mL 水中,加 10 滴溴甲酚绿-甲基红混合指示液,用 0.5 mol/L 盐酸标准溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色,煮沸 2 min,冷却后继续滴定至溶液呈暗红色。

0.1 mol/L 盐酸标准溶液:称取 0.2 g 于 270～300 ℃灼烧至恒重的基准无水碳酸钠,称准至 0.000 2 g。溶于 50 mL 水中,加 10 滴溴甲酚绿-甲基红混合指示液,用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色,煮沸 2 min,冷却后继续滴定至溶液呈暗红色。

0.1 mol/L 碳酸钠标准溶液:量取 30.00～35.00 mL 0.1 mol/L 碳酸钠溶液,加 20 mL 水及 10 滴溴甲酚绿-甲基红混合指示液,用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色,煮沸 2 min,冷却后继续滴定至溶液呈暗红色。

b. 计算:

盐酸标准溶液的摩尔浓度 $M$ 按下式计算:

$$M = \frac{G}{(V_1 - V_2) \times 0.105\ 98}$$

式中 $G$——无水碳酸钠的重量,g;

$V_1$——盐酸溶液的用量,mL;

$V_2$——空白试验盐酸溶液的用量,mL;

0.105 98——每毫克摩尔 $Na_2CO_3$ 的克数。

(3) 比较：

a. 测定方法：

量取 30.00～35.00 mL 盐酸标准溶液(1 M,0.5 M,0.1 M),加 50 mL 不含二氧化碳的水及 2 滴 1%酚酞指示液,用相应浓度的氢氧化钠溶液滴定,近终点时加热至 80 ℃继续滴定至溶液呈粉红色。

b. 计算：

盐酸标准溶液的摩尔浓度 $M$ 按下式计算：

$$M = \frac{V_1 \cdot M_1}{V}$$

式中 $V_1$——氢氧化钠溶液的用量,mL;

$M_1$——氢氧化钠溶液的摩尔浓度,M;

$V$——盐酸溶液的用量,mL。

2. 1 mol/L 及 0.1 mol/L 碳酸钠标准溶液

(1) 配制：

1 mol/L 碳酸钠标准溶液：称取 53 g 无水碳酸钠,溶于 100 mL 水中,摇匀。

0.1 mol/L 碳酸钠标准溶液：称取 5.3 g 无水碳酸钠,溶于 100 mL 水中,摇匀。

(2) 标定：

a. 测定方法：

1 mol/L 碳酸钠标准溶液：量取 30.00～35.00 mL 1 mol/L 碳酸钠溶液,加 50 mL 水及 10 滴溴甲酚绿-甲基红混合指示液,用 1 M 盐酸标准溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色,煮沸 2 min,冷却后继续滴定至溶液呈暗红色。

0.1 mol/L 碳酸钠标准溶液：量取 30.00～35.00 mL 0.1 mol/L 碳酸钠溶液,加 20 mL 水及 10 滴溴甲酚绿-甲基红混合指示液,用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色,煮沸 2 min,冷却后继续滴定至溶液呈暗红色。

b. 计算：

碳酸钠标准溶液的摩尔浓度 $M$ 按下式计算：

$$M = \frac{V_1 \cdot M_1}{2 \cdot V}$$

# 附录3　GB603—77

本标准中所列之溶液及试纸等适用于化学试剂之分析。

## 一、一般规定

(1) 百分比浓度(W/V):每 100 mL 溶液含有溶质的克数。

(2) 摩尔浓度:每 1 000 mL 溶液中所含有效物质的克摩尔数。

(3) 体积比(A:B):由 A 体积的试剂与 B 体积的稀释剂混合而成。

(4) 只写试剂名称,即符合原规格的试剂。

(5) 本标准中所用的水在没有注明其他要求时,均为蒸馏水。所用试剂的纯度应满足试验准确度之需要,一般均为分析纯以上。

## 二、制备方法

1. 指示液

(1) 0.1%二甲基黄指示液:称取 0.10 g 二甲基黄,溶于乙醇,用乙醇稀释至 100 mL。

(2) 0.2%二甲酚橙指示液:称取 0.20 g 二甲酚橙,溶于水,稀释至 100 mL。

(3) 0.5%二苯胺磺酸钠指示液:称取 0.50 g 二苯胺磺酸钠,溶于水,稀释至 100 mL。

(4) 0.025%二苯基偶氮碳酰肼指示液:称取 0.025 g 二苯基偶氮碳酰肼,溶于乙醇中,并用乙醇稀释至 100 mL。

(6) 0.1%甲基红指示液:称取 0.10 g 甲基红,溶于乙醇,并用乙醇稀释至 100 mL。

(7) 0.1%甲基橙指示液:称取 0.10 g 甲基橙,溶于水,稀释至 100 mL。

(8) 0.05%甲基紫指示液:称取 0.05 g 甲基紫,溶于水,稀释至 100 mL。

(9) 0.1%对硝基酚指示液:称取 0.10 g 对硝基酚,溶于乙醇,用乙醇稀释至 100 mL。

(10) 0.1%百里香酚酞指示液:称取 0.100 g 百里香酚酞,溶于乙醇,用乙醇稀释至 100 mL。

(11) 0.1%百里香酚蓝指示液:称取 0.10 g 百里香酚蓝,溶于乙醇,并用乙醇稀释至 100 mL。

(12) 0.1%刚果红指示液:称取 0.10 g 刚果红,溶于水,稀释至 100 mL。

(13) 红紫酸铵混合指示液：称取 1 g 红紫酸铵及 200 g 干燥之氯化钠，混匀，研细。

(14) 0.4%邻甲苯酚酞指示液：称取 1.00 g 邻甲酚，溶于水，用乙醇稀释至 250 mL。

(15) 邻甲苯酚酞－萘酚绿混合指示液：称取 0.1 g 邻甲苯酚酞，0.16 g 苯酚绿及 30 g 氯化钠混合研细。

(16) 0.5%邻菲罗啉指示液：称取 0.50 g 硫酸亚铁，溶于 100 mL 水中，加 2 滴硫酸(此溶液需新配制)，加 0.5 g 邻菲罗啉。

(17) 0.1%邻联甲苯胺指示液：称取 0.10 g 邻联甲苯胺，加 10 mL 盐酸及少量水溶解，用水稀释至 100 mL。

(18) 饱和 2,4－二硝基酚指示液：2,4－二硝基酚的饱和水溶液。

(19) 0.1%茜素黄 GG 指示液：称取 0.10 g 茜素黄 GG，溶于乙醇，用乙醇稀释至 100 mL。

(20) 0.05%茜素磺酸钠指示液：称取 0.050 g 茜素磺酸钠，溶于水，稀释至 100 mL。

(21) 0.2%结晶紫指示液：称取 0.2 g 结晶紫，溶于冰乙酸中，用冰乙酸稀释至 100 mL。

(22) 0.5%淀粉指示液：称取 1.0 g 可溶性淀粉，加 10 mL 水，搅拌下注入 200 mL 沸水中，再微沸 2 min，放置，取上层清液使用。此溶液于使用前制备。

(23) 0.5%铬黑 T 指示液：称取 0.50 g 铬黑 T 和 2 g 盐酸羟胺溶于乙醇，用乙醇稀释至 100 mL。此溶液使用前制备。

(24) 0.5%荧光素指示液：称取 0.50 g 荧光素(荧光黄或荧光红)溶于乙醇，用乙醇稀释至 100 mL。

(25) 1%酚酞指示液：称取 1.0 g 酚酞，溶于乙醇，用乙醇稀释至 100 mL。

(26) 8%硫酸铁铵溶液指示液：称取 8 g 硫酸铁铵溶于 100 mL 水(加几滴硫酸)。

(27) 0.2%溴甲酚紫指示液：称取 0.50 g 溴甲酚紫，溶于乙醇，用乙醇稀释至 250 mL。

(28) 0.1%溴百里香酚蓝指示液：称取 0.10 g 溴百里香酚蓝，溶于 50%乙醇，用 50%乙醇稀释至 100 mL。

(29) 0.1%溴甲酚绿指示液：称取 0.10 g 溴甲酚绿，溶于乙醇，用乙醇稀释至 100 mL。

(30) 溴甲酚绿－甲基红指示液：3 份 0.1%溴甲酚绿乙醇溶液与 1 份 0.2%

甲基红乙醇溶液混合，摇匀。

(31) 0.04%溴酚蓝指示液：称取 0.10 g 溴酚蓝，溶于乙醇，用乙醇稀释至 250 mL。

(32) 0.5%曙红钠盐指示液：称取 0.50 g 曙红钠盐，溶于水，稀释至 100 mL。

2. 氨水

10%氨水：量取 440 mL 氨水，稀释至 1 000 mL。

2.5%氨水：量取 110 mL 氨水，稀释至 1 000 mL。

3. 盐水

6 mol/L 盐酸：量取 500 mL 盐酸，稀释至 1 000 mL。

3 mol/L 盐酸：量取 250 mL 盐酸，稀释至 1 000 mL。

# 附录 4　GB619—77

本标准适用于化学试剂在包装前的取样检验及成品验收工作。

## 一、取样

1. 装前的取样

生产单位根据原料、工艺、设备及操作等条件确定产品批次，按下列规定取样。

(1) 液体产品在每一批中，由每个容器内取样一个，其中至少有一个做全面检验，其余做重点检验。

(2) 固体产品在每一批中，由班产量中至少取样一个，其中至少有一个做全面检验，其余做重点检验。

2. 成品取样

包装后的成品按下表进行取样：

产品抽样表

| 每批的包装单位数 | 每批取样个数 | |
|---|---|---|
| | 液体产品 | 固体产品 |
| 100 以下 | 2 | 2 |
| 101 ~ 500 | 2 | 3 |
| 500 以上 | 3 | 4 |

## 二、验收

(1) 化学试剂应由生产单位的质量监督部门按照产品标准进行验收,生产单位应保证出厂产品均符合要求。

(2) 验收部门有权对成批产品进行抽查,如有一项不合格时,则有权对成批产品拒绝验收,若有争议时,双方应按照成品取样方法,增加至三倍数量会同进行。



# 第六章　水质改性应用效果及经济效益分析

## 第一节　实施水质改性后效果跟踪评价方案

针对临南油田腐蚀、结垢十分严重的问题，对临南油田实施水质改性工程，以达到根治腐蚀、结垢、提高油田开发效果的目的。但是，由于注入水性质发生改变，可能会对油层造成不同程度的影响，甚至伤害油层，因此，在定点、全方位监测改性水的基础上，对临南油田改性水可能造成的油层伤害作出科学合理评价，对临南油田改性水后续处理工作及推广实践，具有十分重要的意义。

### 一、水质评价

(1) 监测点选取：选取有代表性注水系统流程，观测沿程水质情况变化及改性水与原油田污水水质情况。

(2) 监测点：临南来水、临南滤后、临南第二注水站、XI52-23 配水间、XI52-23 注水井，要求健全各监测点并保障各取样闸门完好。

(3) 监测指标：悬浮固体、含油、细菌、溶解氧、总铁、结垢率。

(4) 监测周期：1 个月。

(5) 临南联合站每天做好水质化验工作，并做好记录。

### 二、药剂抽检

临南联合站负责做好来药验收，质检和每天加药记录，做到按时加药，保证药剂连续投加。

工艺所负责做好药剂抽检工作，并将抽检结果及时上报；指导临南联合站做好药剂抽检以及加药等工作。

### 三、腐蚀、结垢评价

1. 监测点选取

选取有代表性的注水系统流程，观测沿程腐蚀，结垢情况变化以及改性水与原油田污水腐蚀、结垢情况。

监测点：临南来水、临南滤后、临南第二注水站，注水干线一条，单井管线一条。水井 2～3 口；油井 2～3 口。

2. 监测方式

地面管线采用快速腐蚀测定仪与挂片相结合的方式进行腐蚀和结垢监测；井下管柱采用油管外挂环，对不同深度管进行腐蚀和结垢监测；注水管线及单井管线采用解剖的方式进行腐蚀、结垢监测，并对所有实物进行拍照、描述、建档。

3. 监测周期

临南来水、临南滤后、临南第二注水站监测周期为一个月。

注水管线、单井管线、井下管柱腐蚀监测周期为一年。

## 四、注水井情况观测

注入水对油层伤害具有复杂性、综合性、累加性、长期性和永久性，因此需要对注水井进行长期观测。

1. 正常注水井吸水能力观测

常规观测：每月监测油压、套压、日注水量，每 3 个月测注水井指示曲线，对注入压力及吸水情况进行分析。

2. 欠注井解堵后有效期观测

欠注井解堵施工后进行有效期观测，观测注水压力变化情况，每月对注水井吸水情况进行分析。

## 五、对应油井见效情况观测

主要监测项目：油井动液面、液量、含水变化，每月进行一次动液面测试。

## 六、油田主要开发指标

1. 单元、区块、油田动液面变化

每季度进行一次动液面测试。

2. 地层压力变化

在夏 52 块、夏 70 块、夏 32 块选择有代表性的油井进行压力测试，观测地层压力变化情况，每季度测试一次。

3. 自然递减率

对低渗透油藏夏 52 块、夏 70 断块，高渗透油藏夏 32 断块进行观测，观测周期 1 年。

# 第二节　临南油田水质改性效果评价

临南油田地处山东省临邑县县城以南约 15 km，探明含油面积 11.7 $km^2$，地质储量 2 898 × $10^4$ t。针对临南油田注入水腐蚀、结垢严重，影响油田开发的实际问题，对临南油田实施水质改性工程项目。该工程自投入使用以来，整个污水处理系统运行正常，处理后水质达到了设计标准，取得了可观的经济效益和社会效益。

## 一、开发效果评价

1．水质指标达标

水质改性后临南注入水水质达到部颁 B3 类行业标准（表 6-1）。通过长期对脱油污水、滤后、注水站、配水间和井口五个关键点的沿程水质监测，结果表明：自 2001 年水质改性以来，水质稳定达标。详见表 6-1、表 6-2a ~ d。

**表 6-1　临南联合站水质改性前后水质对比表**

| 项目<br>时间 | 悬浮固体 | 含油量 | SRB | TGB | 铁细菌 | 溶解氧 | 总铁 | 平均腐蚀率 | 点腐蚀 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | mg/L | mg/L | 个/mL | 个/mL | 个/mL | mg/L | mg/L | mm/a | | | |
| 部标 | ≤5 | ≤15 | <25 | n × $10^3$ | n × $10^3$ | ≤0.05 | ≤0.5 | <0.076 | 无 | 轻微 | 明显 |
| 改性前 2000 年 | 11.0 | 36.7 | 100 | 100 | 10 | 0.01 | 6.8 | 0.534 4 | | √ | |
| 改性后 2001 年 | 4.48 | 0 | 10 | 1000 | 0 | 0.02 | 0.41 | 0.046 1 | | √ | |
| 改性后 2002 年 | 1.1 | 0 | 100 | 100 | 0 | 0 | 0.24 | 0.054 8 | √ | | |
| 改性后 2003 年 | 4.1 | 2.3 | 10 | 10 | 10 | 0.02 | 0.03 | 0.023 0 | | | |
| 改性后 2004 年 | 3.7 | 1.1 | 101 | 101 | 101 | 0.01 | 0.24 | 0.060 7 | √ | | |

经测定，处理后水中悬浮物颗粒的最大粒径为 2.1 μm，粒径中值在 1.7 μm 左右。

表 6-2a 改性后临南油田注水系统沿程水质分析结果(2001 年 8 月)

| 序号 | 监测点 | 悬浮固体 | 含油量 | 腐蚀率 | SRB | 腐生菌 | 铁细菌 | 溶解氧 | 总铁 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | mg/L | mg/L | mm/a | 个/mL | 个/mL | 个/mL | mg/L | mg/L |
| 1 | 油站来水 | 46.3 | 167 | 1.599 8 | 100 | 101 | 100 | 0 | 6.72 |
| 2 | 滤　前 | 4.71 | 1.16 | | 0 | 0 | 100 | 0 | 0.52 |
| 3 | 滤　后 | 5.6 | 0 | 0.054 8 | 0 | 100 | 0 | 0 | 0.24 |
| 4 | 二号注 | 1.5 | 0.96 | 0.067 | 100 | 100 | 0 | 0 | 1.38 |
| 5 | 52-23 配水间 | 2.8 | 2.8 | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.62 |
| 6 | 52-23 井 | 1.0 | 2.07 | | 100 | 0 | 0 | 0 | 0.36 |

表 6-2b 改性后临南油田注水系统沿程水质分析结果(2002 年 11 月)

| 序号 | 监测点 | 悬浮固体 | 含油量 | 腐蚀率 | SRB | 腐生菌 | 铁细菌 | 溶解氧 | 总铁 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | mg/L | mg/L | mm/a | 个/mL | 个/mL | 个/mL | mg/L | mg/L |
| 1 | 油站来水 | 19.3 | 75.54 | 1.896 4 | 102 | 101 | 0 | 0 | 9.20 |
| 2 | 滤　前 | | | | | | | | |
| 3 | 滤　后 | 1.1 | 0 | 0.234 9 | 100 | 101 | 0 | 0 | 0.24 |
| 4 | 二号注 | 2.9 | 0 | 0.054 8 | 101 | 101 | 0 | 0 | 0.24 |
| 5 | 52-23 配水间 | 2.6 | 0 | | 101 | 101 | 0 | 0 | 0.61 |
| 6 | 52-23 井 | 4.6 | 0 | | 101 | 101 | 100 | 0 | 0.26 |

表 6-2c 改性后临南油田注水系统沿程水质分析结果(2003 年 8 月)

| 序号 | 监测点 | 悬浮固体 | 含油量 | 腐蚀率 | SRB | 腐生菌 | 铁细菌 | 溶解氧 | 总铁 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | mg/L | mg/L | mm/a | 个/mL | 个/mL | 个/mL | mg/L | mg/L |
| 1 | 油站来水 | 8.0 | 48.4 | 1.498 2 | 102 | 102 | 102 | 0.1 | 7.0 |
| 2 | 滤　前 | | | | | | | | |
| 3 | 滤　后 | 1.6 | 4.21 | 0.109 5 | 100 | 100 | 100 | 0.05 | 1.16 |
| 4 | 二号注 | 7.3 | 8.27 | 0.054 8 | 101 | 101 | 102 | 0 | 2.78 |
| 5 | 52-23 配水间 | 10.2 | 3.64 | | 101 | 101 | 102 | 0.01 | 0.50 |
| 6 | 52-23 井 | 5.6 | 11.1 | | 101 | 103 | 102 | 0.05 | 0.08 |

表 6-2d 改性后临南油田注水系统沿程水质分析结果(2004 年 8 月)

| 分析项目 | pH 值 | 固含量 | 含油 | 平均腐蚀率 | 细菌/(个/mL) | | 总铁 | 溶解氧 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | mg/L | mg/L | mm/a | SRB | TGB | mg/L | |
| 行业标准 | – | ≤5.0 | ≤10.0 | ≤0.076 | 25 | 25 | <0.5 | <0.05 |
| 临南来水 | 6.5 | 12.9 | 6.15 | 3.65 | 10 | 1 | 12.86 | 0 |
| 临南滤后 | 8.2 | 4.2 | 0 | 0.072 | 10 | 1 | 0.32 | 0.04 |
| 第二泵站 | 8.1 | 4.6 | 0.53 | 0.065 | 1 | 1 | 0.23 | 0 |
| 夏 52-23 配 | 8.1 | 3.9 | 3.49 | – | 100 | 100 | 0.58 | 0 |
| 夏 52-23 井 | 8.1 | 1.7 | 0 | – | 1 | 100 | 0.32 | 0.01 |

2. 管网井筒结垢、腐蚀减轻

1) 地面管网、设备腐蚀结垢情况

选择夏 32 – 39 单井管线作为观测对象,2001 年 7 月及 2002 年底,分别对使用 8 个月新管线进行解剖分析,未发现有腐蚀,至目前腐蚀结垢不明显;联合站注水泵出口阀门平均寿命比改性前延长 500 天以上(改性前阀门寿命不到 6 个月,改性后更换的阀门至今未坏);2002 年 1 月 10 日,采用在线快速腐蚀测定仪测定改性水的腐蚀率为 0.0381 mm/a,水质改性后的注水干线 2 年内没出现一次腐蚀穿孔。同时由于管线不结垢,注水压力损失减小,注水系统效率由 2000 年的 55.9%提高到 2002 年的 57.2%。

2) 水井井下管柱腐蚀、结垢情况

选择夏 52 – 219、夏 52 – 29、夏 520、夏 52 – 33 和夏 52 – 208 五口注水井进行管柱和油管挂环观察。夏 52 – 33 水井的外环 2 个月后取出发现挂环表面有一层很薄的黑色的泥垢附着,很容易擦掉,没有明显的腐蚀。夏 52 – 219 井下挂环在水质改性前平均腐蚀率超过部颁 B3 类水质标准,水质改性后平均腐蚀率远低于 B3 类水质标准(见表 6-3、表 6-4),说明改性水完全解决了腐蚀问题。

表 6-3 水质改性前夏 52-219 井下挂环情况表

| 深度/m | 环号 | 原重 | 取出后重 | 失重 | 平均腐蚀率 | 环原厚度 | 最薄处 | 原宽度 | 环最窄处 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | g | g | g | mm/a | cm | cm | cm | cm |
| 2 273.03 | 0030 | 28.906 8 | 取出时已经腐蚀掉落 | | | | | 1.0 | 未变 |
| | 180 | 22.582 2 | 18.339 1 | 4.243 1 | 0.122 9 | 0.138 | 0.11 | | |

续表 6-3

| 深度/m | 环号 | 原重 | 取出后重 | 失重 | 平均腐蚀率 | 环原厚度 | 最薄处 | 原宽度 | 环最窄处 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | g | g | g | mm/a | cm | cm | cm | cm |
| 2 969.41 | 1 079 | 33.280 0 | 24.775 8 | 8.504 2 | 0.172 6 | 0.138 | 0.04 | 1.0 | 0.496 |
| | 255 | 21.872 2 | 19.104 2 | 2.768 0 | 0.080 2 | 0.138 | 未变 | 1.0 | 未变 |

注：悬挂时间：2000.5.14～2001.4.22，悬挂了 343 天。

**表 6-4　水质改性后夏 52-219 井下挂环情况表**

| 深度/m | 环号 | 原重 | 取出后重 | 失重 | 平均腐蚀率 | 环原厚度 | 最薄处 | 原宽度 | 环最窄处 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | g | g | g | mm/a | cm | cm | cm | cm |
| 1 472.32 | 8 | 42.337 0 | 42.243 4 | 0.093 6 | 0.001 9 | | | | |
| 1 857.45 | 0 | 43.090 1 | 42.968 5 | 0.121 6 | 0.002 4 | | | | |

水质改性前注水井检管柱作业周期一年，由于腐蚀、结垢严重，每次检管柱，井内油管全部报废，必须换成新油管。水质改性后，水井作业周期为二年，2004 年 1～10 月与 2000 年同期对比，水井维护井次减少 39 井次。2002 年下半年，夏 52 块所有检管柱的水井，基本无腐蚀、结垢现象，没有一口井更换管柱。注水井管柱检查情况见图 6-1、图 6-2。



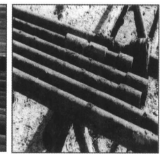


图 6-1　注水水质系统改造"前"水井管柱状况

3）注水井吸水状况变好



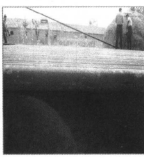


图 6-2　注水水质系统改造“后”水井管柱状况

(1) 主要注水指标

2004 年 10 月与 2000 年 12 月对比，水井开井数增加 24 口，欠注井减少 4 口，欠注井比例下降 23.7%，日注能力增加 1 300 $m^3$。如表 6-5 所示。

**表 6-5　改性前后临南油田注水情况对比表**

| 时间 | 总井 | 开井 | 欠注井 | | 日配注 /$m^3$ | 日注能力 /$m^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 井数 | 比例/% | | |
| 2000 年 12 月(改性前) | 44 | 28 | 10 | 35.7 | 1 970 | 1 400 |
| 2001 年 12 月(改性后) | 47 | 37 | 6 | 16.2 | 2 780 | 2 700 |
| 2004 年 10 月 | 68 | 50 | 6 | 12.0 | 2 880 | 2 700 |
| 目前与改性前对比 | 24 | 22 | -4 | -23.7 | 910 | 1 300 |

(2) 注水井注水压力下降

由可对比的 20 口注水井启动压力资料来看，启动压力下降的 12 口井。2004 年 10 月与 2000 年 12 月相比平均启动压力由 10.8 MPa 降至 8.9 MPa。达到配注时的平均注水压力由 14.3 MPa 降至 12.0 MPa。

(3) 注水井吸水指数增加

吸水指数变化分析：由可对比的 22 口井注水指示曲线资料来看，2004 年 10 月与 2000 年 12 月相比注水井平均吸水指数由 21.8 $m^3$/(d·MPa) 上升到 24.0 $m^3$/(d·MPa)，上升了 2.2 $m^3$/(d·MPa)。其中吸水指数上升的有 10 口井，基本稳定的 3 口井(具体内容表 6-6)。

表 6-6　改性前后临南油田注水井吸水状况对比表

| 启动压力 | 下降井号 | 32-18、32-26、32-501、32-504、32-506、52-23、52-43、52-209、52-219、53-29、52-44、52-37 | 共 12 口 |
|---|---|---|---|
| 吸水指数 | 上升井号 | 32-504、52-23、52-33、52-37、52-39、52-43、52-215、52-219、52-44、52-37 | 共 10 口 |
| | 稳定井号 | 32-38、52-29、52-44 | 共 3 口 |
| | | | |
| 项目 | 2000 年 12 月 | 2003 年 10 月 | 对比 |
| 平均启动压力/MPa | 10.8 | 9.1 | -1.7 |
| 平均吸水指数/[$m^3$/(d·MPa)] | 21.8 | 23.6 | -1.8 |

(4) 典型注水井吸水能力变化分析

典型井：夏 52-43 井，1997 年 10 月转注，沙三中 13 小层，配注 100 $m^3$/d，油压 17 MPa，实注 101 $m^3$/d。随着水质改性后注水时间的延长，该井的启动压力逐步下降，吸水指数变好。见表 6-7。

表 6-7　夏 52-43 井指示曲线整理成果表

| 测试时间 | 启动压力/MPa | 配注压力/MPa | 吸水指数/[$m^3$/(d·MPa)] |
|---|---|---|---|
| 2001.2.22 | 14 | 20 | 16.6 |
| 2001.6.15 | 13.4 | 18.3 | 20 |
| 2001.10.15 | 11.5 | 16.8 | 18.8 |
| 2002.5.12 | 10 | 14.5 | 22 |
| 2002.8.17 | 9.5 | 13.7 | 22.7 |
| 2004.5 | 9.0 | 13.5 | 25 |

4) 解堵增注有效期延长

(1) 增注措施有效率提高、欠注井大量减少

临南油田自投产至 2003 年底共实施注水井酸化解堵措施 32 井次，有效 22 井次，平均有效率 68.75%。其中，水质改性前实施 16 口，有效 9 口，有效率 56.25%；水质改性后实施增注措施 16 井次，有效 13 口，有效率 81.25%，较改性前提高 12.5%，水井增注有效率大幅度提高。欠注井也由水质改性前每年增加 10 口以上下降为每年 2 口以内。

(2) 解堵增注有效期大幅延长

水井增注有效期在逐年延长。水质改性前酸化有效期平均仅为 114 d;水质改性后酸化平均有效期 342 d。

表 6-8 临南油田水井增注效果统计表(1998～2003.10.31)

| 界线 | 序号 | 井号 | 施工时间 | 措施内容 | 施工前 | | 施工后 | | 配注 | 累增注 | 有效期 | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 油压 | 日注 | 油压 | 日注 | | | | |
| | | | | | MPa | $m^3$ | MPa | $m^3$ | $m^3$ | $m^3$ | d | |
| 改性前 | 1 | XI52-405 | 1998.6 | 土酸 | 25 | 12 | 16 | 52 | 50 | 7 864 | 160 | 平均有效期为114 d |
| | 2 | XI 52-414 | 1998.12 | 土酸 | 25 | 10 | 25 | 30 | 30 | 2 713 | 92 | |
| | 3 | XI 52-X45 | 1998.12 | 土酸 | 25 | 15 | 26 | 30 | 50 | 1 327 | 50 | |
| | 4 | XI 52-33 | 1999.10 | 土酸 | 26 | 10 | 8 | 75 | 70 | 7 578 | 610 | |
| | 5 | XI 52-26 | 1999.10 | 土酸 | 25 | 6 | 18 | 8 | 30 | 0 | 0 | |
| | 6 | XI 53-24 | 1999.12 | 土酸 | 20 | 15 | 14 | 110 | 100 | 1 962 | 21 | |
| | 7 | XI 52-X45 | 2000.9 | CLO2 酸化 | 24 | 2 | 20 | 49 | 50 | 3 724 | 87 | |
| 改性后 | 8 | XI 52-37 | 2000.12 | 冲击波 | 18 | 0 | 2 | 120 | 100 | 81 701 | 638 | 平均有效期为342 d |
| | 9 | XI 52-44 | 2000.12 | 盐酸酸浸 | 19 | 0 | 16 | 21 | 20 | 16 705 | 629 | |
| | 10 | XI 52-X215 | 2000.12 | 土酸 | 18 | 10 | 16 | 50 | 30 | 18 225 | 423 | |
| | 11 | XI 32-28 | 2001.1 | 土酸 | 13 | 2 | 15 | 100 | 100 | 2 804 | 118 | |
| | 12 | XI 70-07 | 2001.1 | 有机酸 | 32 | 0 | 0 | 47 | 30 | 16 486 | 405 | |
| | 13 | XI 53-29 | 2001.3 | 土酸 | 18 | 12 | 6 | 90 | 80 | 2 746 | 50 | |
| | 14 | XI 53-29 | 2001.5 | 土酸 | 14 | 6 | 2 | 86 | 80 | 46 546 | 410 | |
| | 15 | XI 32-X402 | 2001.5 | 土酸 | 18 | 9 | 7 | 68 | 60 | 14 198 | 284 | |
| | 16 | XI 52-X45 | 2001.5 | CLO2 酸化 | 26 | 0 | 9.5 | 52 | 50 | 12 375 | 487 | |
| | 17 | XI 52-208 | 2001.6 | 土酸 | 0 | 0 | 7 | 74 | 70 | 23 756 | 445 | 继续有效 |
| | 18 | XI 52-X405 | 2001.7 | 土酸 | 0 | 0 | 15 | 56 | 70 | 2 768 | 215 | |
| | 19 | XI 32-28 | 2001.5 | 冲击波 | 16 | 31 | 17 | 37 | 100 | 0 | 0 | 试验 |

典型井如夏 52-45 井,该井自 1994 年 3 月转注以来一直欠注严重,油压 25 MPa,日注仅 15 $m^3$/d。水质改性前后先后进行过 3 次解堵增注。由表 6-9 可以

看出，水质改性前增注效果较差，每次有效期不足 90 d。2001 年 5 月酸化解堵一直有效，配注 50 $m^3$/d，油压 20 MPa，实注 58 $m^3$/d，2003 年底成功进行了分层注水试验，目前该井配注 60 $m^3$/d(其中上层 20 $m^3$/d，下层 40 $m^3$/d)，油压 20 MPa，实注 66 $m^3$/d(其中上层 21 $m^3$/d，下层 45 $m^3$/d)。

**表 6-9 夏 52-45 井解堵效果对比表**

| 时间 | 解堵措施 | 解堵前 | | | | 解堵后 | | | | 有效期 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 泵压 | 油压 | 套压 | 日注 | 泵压 | 油压 | 套压 | 日注 | |
| | | MPa | MPa | MPa | $m^3$ | MPa | MPa | MPa | $m^3$ | d |
| 1998.12 | 酸化解堵 | 25 | 25 | 24.5 | 15 | 25.5 | 25.5 | 25 | 30 | 50 |
| 2000.8 | $ClO_2$ 解堵 | 25 | 25 | 24.5 | 5 | 25 | 19 | 18 | 50 | 90 |
| 2001.5 | 酸化解堵 | 25 | 22 | 21 | 5 | 24 | 20 | 20 | 58 | 550 |

5) 对应油井见效明显

首先表现在低渗注采井组，低渗单元注水井对应的 49 口油井明显受效，日增原油 165 t，已累计增油 $2.17\times10^4$ t。典型井组如下：

(1) 夏 52-26 井组

夏 52-26 井组位于临南油田夏 52 断块区中部，生产层位为沙三中，注水井夏 52-26，对应 2 口油井夏 52-213、夏 52-X34。水井在水质改性前一直欠注严重，虽然实施压裂、酸化增注措施两次，但均未见效。水质改性后于 2001 年 9 月实施压裂，措施后注水量明显增加，日注水量由改性前的注不进增加到 52 $m^3$/d，对应油井夏 52-213 和夏 52-X34 收效明显，日液水平和日油水平分别增加 22 t、6.5 t。

(2) 夏 52-43 井组

夏 52-43 井组位于临南油田夏 52 断块区北部，生产层位为沙三中，注水井夏 52-43，对应 3 口油井：夏 52-211、夏 52-201、夏 52-202。

水质改性后，注水井夏 52-43，注水压力逐渐降低，日注水量增加，对应油井地层能量恢复较快。2002 年 2 月，52-211 井电泵提液，日产液量由水质改性前的 94.9 t/d 增加到 203.8 t/d，日油水平由 21.3 t/d 增加到 29.7 t/d，平均动液面稳定在 936 m，达到了稳产增产的效果。

(3) 夏 32-203 井组。

夏 32 块 5 砂组，低渗单元注水，水质改性前该单元注水井一直严重欠注。水井夏 32-203 于 2002 年 8 月注水，日配注 60 $m^3$/d，实注 68 $m^3$/d，对应油井 32-X6，32-109，见效较明显，具体情况见表 6-10。

表 6-10　32 块临南水质改性前后效果对比

| 井号 | 注水前(四月) | | | | 注水后(十一月) | | | | 对比 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 日液 | 日油 | 含水 | 液面 | 日液 | 日油 | 含水 | 液面 | 液面 |
| 夏 32-X6 | 13.4 | 1.9 | 85.7 | 1113 | 20.7 | 5.1 | 75.6 | 719 | +394 |
| 夏 32-109 | 12 | 2.4 | 80 | 1156 | 16.8 | 5.7 | 66 | 602 | +554 |

由表 6-10 中数据可见,实施注水后两口油井日油量上升 3.2 t,夏 32－X6 液面上升 394 m,夏 32-109 液面上升 554 m。

6) 油田开发指标变好

由于注水井注水状况变好,地下能量得到有效补充,随着生产井的见效,油田开发指标逐渐变好,根据 2001 年以来统计结果,油田开发指标变化主要表现在以下几点:

(1) 地层压力回升,自然递减减缓,液量增加,改善产液剖面,含水下降。

2001～2004 年与 2000 年相比,临南油田平均地层压力呈回升趋势,由 2000 年的 9.4 MPa 逐年下降至 2004 年的 6.43 MPa,四年平均下降 0.74 MPa(见表 6-11)。油井平均动液面分别上升 42 m、52 m、85 m、172 m;稳升井组比例分别上升至 61.5%、61.5%、64.5%、72%;自然递减率由 29.3% 下降至 25.4%、22.1%、22%、21.3%;油田主要开发指标取得明显好转。

表 6-11　地层压力变化表

| 年份 | 注水单元可对比井数/口 | 平均压降/MPa | 比去年平均压降增加值/MPa |
|---|---|---|---|
| 2000 | 7 | 9.4 | |
| 2001 | 6 | 9.08 | +0.32 |
| 2002 | 6 | 7.93 | +1.15 |
| 2003 | 6 | 7.45 | +0.38 |
| 2004 | 6 | 6.43 | +1.02 |

(2) 单井日注上升,注采比提高,欠注井比例逐年减少。

2002 年 9 月与 2000 年 12 月相比(见表 6-12),单井日注水平由 53 $m^3$ 上升至 87 $m^3$,月增注水量 $5.2\times10^4$ $m^3$,月注采比 0.58,是 2000 年的 2.4 倍。

表 6-12　注水井动态变化表

| 年份 | 投注水井 | 开井 | 日注能力 | 单井日注 | 月注水量 | 月注采比 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 口 | 口 | $m^3$ | $m^3$ | $10^4$ $m^3$ | |
| 2000(12) | 44 | 26 | 1 592 | 53 | 4.776 | 0.24 |
| 2002(9) | 53 | 38 | 3322 | 87 | 9.96 | 0.58 |

欠注井数、欠注井比例均呈下降趋势。2002 年 10 月与 2000 年 12 月对比，水井开井数增加 9 口，欠注井减少 6 口，欠注井比例下降 24.9%，日注能力与改性前相比增加 1800 $m^3$。见表 6-13。

表 6-13　改性前后临南油田主要注水指标分析对比表

| 时间 | 总井 | 开井 | 欠注井 | | 日配注 | 日注能力 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 井数 | 比例/% | | |
| 2000 年 12 月（改性前） | 44 | 28 | 10 | 35.7 | 1 970 | 1 400 |
| 2001 年 12 月 | 47 | 37 | 6 | 16.2 | 2 780 | 2 700 |
| 2002 年 10 月 | 53 | 37 | 4 | 10.8 | 3 000 | 3 200 |
| 2003 年 8 月 | 59 | 41 | 5 | 8.5 | 4 320 | 3 350 |
| 2003 年 8 月与改性前对比 | 15 | 13 | -5 | -27.2% | 2 350 | 1 950 |

(3) 改善了低渗储量的开发效果

① 夏 52 块低渗油藏注水见效。

2001 年，水质改性后，集中对夏 52 块 7 口欠注井实验了解堵增注，转注 4 口，增加日注 500 $m^3$，月注采比由 0.45 提高至 0.62，平均动液面上升 124 m，年自然递减率由 21.98% 下降为 13.19%，当年增油 8 700 t。2004 年与 2000 年相比，夏 52 块增加日注能力 435 $m^3/d$，平均单井日增注 20 $m^3/d$，月注采比由 0.45 提高到 1.25，累计注采比由 0.37 提高到 0.71，平均动液面由 1 180 m 上升至 677 m，上升了 503 m，实际注水储量由 $454.2\times10^4$ t 提高到 $819.6\times10^4$ t，增加 $365.4\times10^4$ t，实际水驱控制程度由 42.7% 提高到 71.9%。阶段自然递减率与 2000 年同期对比下降 2.21 个百分点，见表 6-14。

夏 52 块沙三中(4-5)砂组调整改造后，标定采收率由原来 18.7% 上升到 27%，提高 8.3%，增加可采储量 $45.2\times10^4$ t；

表 6-14 夏 52 块临南水质改性前后相关指标对比表

| 对比内容 | 水质改性前（2000 年 10 月） | 水质改性后（2004 年 8 月） | 对比变化 |
|---|---|---|---|
| 夏 52 块日注能力/($m^3 \cdot d^{-1}$) | 780 | 1 215 | +435 |
| 平均单井日注能力/($m^3 \cdot d^{-1}$) | 42 | 62 | +20 |
| 月注采比 | 0.45 | 1.25 | +0.8 |
| 累计注采比 | 0.37 | 0.71 | +0.34 |
| 阶段自然递减率/% | 21.11 | 18.9 | -2.21 |
| 平均动液面/m | 1 180 | 677 | -503 |
| 实际注水储量/($\times 10^4$ t) | 454.2 | 819.6 | +365.4 |
| 实际水驱控制程度/% | 42.7 | 71.9 | +29.2 |

② 夏 70 块深层、低渗油藏实现注水开发。

夏 70 块油藏渗透率 $14.7 \times 10^{-3} \mu m^2$，受水质影响，试注效果极不理想，试注井夏 70-012，油压 26.0 MPa，注水量仅 20 $m^3$，注水方案一直被迫搁置。2002 年，水质改性成功，转注 4 口，日注水平 170 $m^3$，收效油井 7 口，井组平均动液面上升 260 m，日增油 23.7 t。2003 年整体注采调整完成，转注水井 9 口，油藏平均动液面由原来的 1 500 m 上升至 1 100 m，收效油井 9 口，对应提液，日增油 45.6 吨，至 2004 年，已累计增油 2.48 万吨，油藏最终采收率由 11% 提高到 26%，提高 15%，增加可采储量 $65 \times 10^4$ t。

通过水质改性工程，配以攻欠增注改造、低渗单元或井组转注等措施，注水井注水状况变好，地下能量得到有效补充，随着生产井的见效，油田开发指标将逐渐变好，自然递减率减缓，产量下降的势头将得到有效遏制。低渗单元注水井对应的 49 口油井明显收效，日增原油 165 t，已累计增油 21 700 t，补充了地层能量，改善了对应关系，增强了稳产基础。

## 二、经济效益分析

### 1. 增油效益

1）油井见效

三大油田共计有 9 个井组 26 口油井见效,增油 43 465 t;降低两大油田自然递减,累计增油 44 415 t,合计增油 87 880 吨。

2) 可采储量增加

两大区块标定采收率提高,其中,夏 52 块沙三中(4-5)砂组调整后采收率由 18.7%上升到 27%,提高 8.3%,增加可采储量 $45.2\times10^4$ t;夏 70 块调整后采收率由 11%上升到 26%,提高 15%,增加可采储量 $64.8\times10^4$ t。二者合计,增加可采储量 $110\times10^4$ t。

2. 节约费用

(1) 节约处理药剂费用

水质改性后投加处理药剂种类由原来的 5 种改为 4 种,按目前市场价格计算,加药成本由原来的 1.2 元/m³ 降至目前的 0.80 元/m³,降低 0.41 元/m³,按日处理污水 5 000 m³,一天节约药剂费 2 050 元,全年节约 2 050 元 × 365 = 74.8 万元。四年累计节约药剂费用 74.8 × 4 = 299.2 万元。见表 6-15、表 6-16。

表 6-15 改性前水处理药剂用量及费用表

| 药剂名称<br>项 目 | 絮凝剂 A | 絮凝剂 B | 缓蚀剂 | 防垢剂 | 杀菌剂 | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 加药量/(mg·L⁻¹) | 60 | 50 | 20 | 20 | 40 | |
| 单价/(元/kg) | 2.3 | 1.7 | 8.1 | 8.0 | 12.5 | 目前厂方购药价 |
| 药剂成本/(元/m³) | 0.138 | 0.085 | 0.162 | 0.160 | 0.5 | $\sum = 1.2$ |

表 6-16 改性后水处理药剂用量及费用表

| 药剂名称<br>项 目 | 混合碱 SH-3 | 助凝剂 CH-2 | 混凝剂 AN-2 | 稳定剂 YN-1 | 备 注 |
|---|---|---|---|---|---|
| 加药量/(mg·L⁻¹) | 200 | 250 | 15 | 10 | 药剂全部为工业品 |
| 单价/(元/kg) | 2.0 | 0.76 | 9.1 | 8.0 | 2004 年市场价 |
| 药剂成本/(元/m³) | 0.4 | 0.19 | 0.13 | 0.08 | 0.8 |

(2) 减少地面设备维修费用

自 1996 年以来,临南油田注水系统因腐蚀而发生的维修费用总计为 714.1028 万元。水质改性前临南油田用于注水系统因腐蚀、结垢而发生的维修费用总计为 506.996 万元。平均每年发生的维修费用为 126.75 万元。见表 6-17、表 6-18。

表 6-17　临南采油队注水流程维护费用统计表

费用单位：万元

| 项目 | 1994 年 | 1995 年 | 1996 年 | 1997 年 | 1998 年 | 1999 年 | 总计 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 单井管线 | 7.600 | 10.280 0 | 12.560 0 | 14.520 0 | 16.580 0 | 22.680 0 | 84.220 0 |
| 注水干线 | | | | | 12.860 0 | 17.020 0 | 29.880 0 |
| 配水间流程 | 2.564 7 | 5.268 4 | 6.781 2 | 7.451 2 | 10.546 2 | 14.568 0 | 47.179 7 |
| 合计 | 10.164 7 | 15.548 4 | 19.341 2 | 21.971 2 | 39.986 2 | 54.268 0 | 161.279 7 |

表 6-18　污水站和注水站运行费用统计表

费用单位:万元

| 年份 | 年污水总量 /($\times 10^4 m^3$) | 材料 | 电费 | 药剂 | 维修 | 工资 | 其他费用 | 合 计 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1994 | 34.5 | 50.172 2 | 198.000 0 | 26.550 0 | 8.000 0 | 110.500 0 | 1.400 0 | 394.622 2 |
| 1995 | 60.8 | 54.189 9 | 218.900 0 | 33.803 2 | 6.829 7 | 114.000 0 | 1.400 0 | 429.122 8 |
| 1996 | 89.2 | 90.776 3 | 315.200 0 | 70.160 4 | 46.040 0 | 161.365 5 | 6.670 6 | 690.212 8 |
| 1997 | 108.1 | 102.644 3 | 442.886 6 | 28.540 2 | 171.846 2 | 177.516 6 | 8.122 3 | 931.556 2 |
| 1998 | 117.4 | 104.688 8 | 487.900 0 | 74.787 0 | 52.000 0 | 167.203 3 | 10.175 8 | 896.754 9 |
| 1999 | 110.5 | 112.488 7 | 489.200 0 | 85.400 0 | 61.000 0 | 170.614 7 | 6.345 8 | 925.049 2 |
| 总计 | 520.2 | 514.960 2 | 2 152.086 | 319.240 8 | 345.715 9 | 901.200 1 | 34.114 5 | 4 267.32 |

注:① 维修包括 2 台沉降罐改造 150 万元。

② 1996 年以前的费用只含联合站水路费用,1996 年以后包括 2＃注费用。

水质改性后,临南油田地面维修系统年维修费下降 70%,仅为 36.6 万元,年节约地面维修费用 126.75 - 36.6 = 90.15 万元,则四年累计节约维修费用:90.15 × 4 = 360.6 万元。

(3) 节约油水井作业费用

水质改性前,注水井免修期小于 1.5 年,改性后预计水井免修期可达 3 年以上,注水管柱使用寿命可延长一倍以上,预计年节约作业劳务费 70 万元,节约油管费 100 万元以上。四年累计节约 680 万元。

(4) 节约工农赔偿费

每年节约因注水系统穿孔污染农田产生的工农赔偿费用:40 万元,四年累计节约 $40 \times 4 = 160$ 万元。

以上 4 项合计,每年可节约费用 374.95 万元,四年累计节约费用 1499.8 万元。

3. 经济效益计算

按综合性成果分离因素计算法(MFD)计算实现年新增效益 2 173.2 万元,计算如下:

$$
\begin{aligned}
E &= (P_1 - P_0) - (N + \sum^{n} T_a + \sum R_b + \sum F_c) - (C + I) \\
&= 21\,970 - (-7\,875 + 2\,560 + 7\,030.4 + 3\,500) - (2\,650 + 5\,412) \\
&= 8\,692.6(\text{万元}) \quad (a = 1, \quad b = 1, \quad c = 1)
\end{aligned}
$$

式中　$E$——综合管理成果效益,以企业利润表示;

$P_1 - P_0$——增油量 = 87 880 吨 × 2 500 元/吨 = 21 970 万元(油价取 4 年平均价);

$N$——没有实施本成果的正常年景下自然增加的经济效益,取年平均递增的经济效益,$N = (35$ 万吨 $\times 2\,500$ 元/吨 $\times (-0.09)) = -7\,875$ 万元;

$T_a$——第 $a$ 项投入效益,技改投入费用:2 560 万元;

$R_b$——第 $b$ 项外因效益,为因油价上涨形成的效益,$R_b$ = 年增油量 × 油价涨幅 = 8.788 万吨 × (2 500 - 1 700)万元/吨 = 7 030.4 万元;

$F_c$——第 $c$ 项非管理效益,3 500 万元;

$C$——成果实施费、水质改性费用,合计费用 2 650 万元;

$I$——实施成果损失费,取因增油而增加的成本,$I$ = 增油量 × 综合成本 = 8.200 1 万吨 × 660 元/吨 = 5 412 万元。

## 三、结论

1. 临南油田注入水改性后水质达标,油田腐蚀、结垢得到控制。

注入水改性后主要技术指标达到或超过 SY5329—94 B3 类标准,如表 6-19 所示。

表 6-19　水质标准表

| 项目 / 时间年 | 悬浮固体 | 含油量 | 硫酸盐菌 | 腐生菌 | 悬浮物颗粒直径中 | 平均腐蚀率 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | mg/L | mg/L | 个/mL | 个/mL | ≤μm | mm/a |
| 部颁 B3 类标准 | ≤5 | ≤15 | <25 | n×100 | ≤3.0 | <0.076 |
| 改性后 | ≤5 | ≤5 | <25 | 10 | ≤3.0 | <0.052 |

2. 水质改性处理工艺简单，流程改动少，加药成本低，经济效益显著

对现有水处理流程改造少，充分利用现有设施和条件，投入成本低。合成筛选出合适的水处理药剂，原料来源广泛，价格低廉，适合于油田生产应用。临南油田工业污水已处理为合格的注入水源；采用新的水处理工艺方法，药剂成本低，由原水处理药剂费 1.04 元/$m^3$（水质还未达标）降为现行水处理药剂费 0.80 元/$m^3$。实施新的水处理工艺方案后，提高了临南油田的注水水质，改善油田的开发效果，为稳油控水起到积极作用。

3. 水质改性后，对油层的伤害小，注水开发指标明显好转

新的水处理工艺方法处理后水与地层水配伍性能好，不会产生结垢。处理前后水样 $Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$ 变化率由原 6.6%降为现在的 0.34%。"五敏"性实验结果表明：该区块储层无碱敏效应，存在一定程度的速敏效应和中等强度的酸敏效应，因此适合应用高矿化度的碱水驱，表明新工艺方法处理后水对储层无损害，对地层的伤害影响远较目前注入污水小。实施水质改性工艺后，注水水质问题得到彻底解决，开发效果得到改善。

4. 水质改性处理工艺自动化程度高，便于管理，操作简单

自动监测控制系统设计科学、合理、实用，将污水量、改性水的 pH 值、水质指标有机地结合起来，实现了自动加药，在线监测污水量、pH 值、沉降罐液位等工艺参数，达到了节省生产成本，减轻工人劳动强度，提高改性水水质的目的。滤罐反冲、沉降罐排渣、污泥浓缩等环节实现程序自动化管理，手动操作为备用操作，大大提高了工作效率及质量，同时确保了水处理设备及流程的安全性。

# 第三节　水质改性推广应用情况

## 一、水质改性技术在临盘油区的推广应用情况

水质改性技术在临盘采油厂临南油田取得了良好的效果，水质指标达到 SY5329－94 B3 级标准，油田腐蚀、结垢得到控制，地层堵塞减轻、开发指标明显

好转。2002 年、2003 年我厂先后在商河污水站、盘二污水站推广水质改性技术，目前全厂 4 座污水站已有 3 座(临南联合站、四净站、盘二联合站)采用了水质改性工艺。

经过三年艰苦细致的工作，彻底改变了临盘采油厂污水处理系统现状，改性后的三座污水站平均水质综合符合率达到了 90.8%(见表 6-20)，含油、悬浮固体含量、腐蚀率均有大幅好转，水质处理达到了前所未有的高水平。2003～2004 年水质指标得到全面提升，2004 年全厂水质符合率达到 83.67%，比 2001 年的 52%提高 30%，比 2003 年提高 2.5%。目前，我厂污水处理水平在胜利油田 46 座污水处理站中处于领先地位。见表 6-21。

**表 6-20　改性水后水质指标完成情况**

| 站名 | 水量 | 采用水质改性工艺的污水站 2004 年水质完成情况 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 含油 | 悬浮物 | SRB | 腐蚀 | 符合率 |
| | $m^3/d$ | mg/L | mg/L | 个/mL | mm/a | % |
| 商河污 | 5 000 | 1.4 | 3.3 | 1 036 | 0.069 | 91.9 |
| 临南污 | 4 000 | 1.1 | 3.7 | 21 | 0.060 7 | 88.6 |
| 盘二污 | 6 600 | 1.3 | 4.6 | 197 | 0.065 | 91.9 |
| 平均 | 16 000 | 1.7 | 4.0 | 418.0 | 0.1 | 90.8 |

2004 年第一季度有限公司回注水水质考核结果如表 6-22 所示。

**表 6-21　胜利油田各采油厂水质符合率**

| 单位 | 胜采 | 东辛 | 现河 | 孤岛 | 孤东 | 桩西 | 河口 | 纯梁 | 滨南 | 临盘 | 有限公司 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 考核值/% | 72.9 | 66.3 | 70.9 | 63.6 | 62.4 | 79.3 | 85.9 | 83.8 | 77.9 | 80.9 | 70.6 |
| 完成值/% | 74.8 | 70.9 | 68.4 | 59.5 | 64.6 | 78.2 | 77.2 | 68.8 | 73.8 | 93.6 | 70.1 |
| 差值 | 1.9 | 4.6 | -2.5 | -4.1 | 2.2 | -1.1 | -8.7 | -15.0 | -4.1 | 12.7 | -0.5 |

**表 6-22　临盘采油厂 2004 年一季度回注水水质检测结果汇总表**

| 序号 | 站名 | 水量 | 含油量 | | | 悬浮固体含量 | | | SRB 菌个 | | | 平均腐蚀率 | | | 符合率 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 标准 | 实测 | 符合率 | 标准 | 实测 | 符合率 | 标准 | 实测 | 符合率 | 标准 | 实测 | 符合率 | 考核 | 实测 |
| | | $m^3/d$ | mg/L | mg/L | % | mg/L | mg/L | % | 个/mL | 个/mL | % | mm/a | mm/a | % | % | % |
| 1 | 临中污 | 15 600 | 15 | 2.00 | 100.0 | 10 | 2.40 | 100.0 | 100 | 250 | 83.4 | 0.076 | 0.038 | 100.0 | 78.9 | 95.9 |
| 2 | 盘二污 | 6 084 | 15 | 3.00 | 100.0 | 5 | 6.00 | 83.3 | 100 | 25 | 100.0 | 0.076 | 0.029 | 100.0 | 83.3 | 95.8 |

续表 6-22

| 序号 | 站名 | 水量 | 含油量 | | | 悬浮固体含量 | | | SRB 菌个 | | | 平均腐蚀率 | | | 符合率 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $m^3/d$ | 标准 | 实测 | 符合率 | 标准 | 实测 | 符合率 | 标准 | 实测 | 符合率 | 标准 | 实测 | 符合率 | 考核 | 实测 |
| | | | mg/L | mg/L | % | mg/L | mg/L | % | 个/mL | 个/mL | % | mm/a | mm/a | % | % | % |
| 3 | 四净站 | 4 470 | 10 | 2.00 | 100.0 | 5 | 1.20 | 100.0 | 100 | 250 | 83.4 | 0.076 | 0.032 | 100.0 | 83.3 | 95.9 |
| 4 | 临南 | 4 265 | 10 | 2.00 | 100.0 | 5 | 1.80 | 100.0 | 100 | 25 | 100.0 | 0.076 | 0.409 | 18.6 | 83.3 | 79.6 |
| | 采油厂 | 30 419 | | | | | | | | | | | | | 80.9 | 93.6 |

临盘采油厂通过科学管理和和技术进步,实施污水治理,增强了油田稳产基础,取得了显著的效果,自然递减率由 2000 年 19.0%下降到 14.2%,全厂连续三年稳产在 $163\times10^4$t。油田开发形势好转。

## 二、水质改性工艺在胜利油田的推广前景

胜利油田地质复杂,段块小、各类地层都有,采出水性质复杂,特别是低渗透油藏较多,对回注水质要求高。目前全油田有 58 座污水站运行,日处理水量达 $78\times10^4$ $m^3$/d,有配水间 1 380 座,注水站 206 座,日注水量 $61.72\times10^4$ $m^3$。

临盘采油厂水质改性后,水质指标明显好转。目前,水质改性技术正在胜利油田逐步推广开来,滨南采油厂滨一污推广水质改性技术也取得了良好的效果,目前纯梁采油厂、孤岛采油厂等单位也在做水质改性相关技术研究,水质改性技术实施后,将大大改善油田注入水质差的现状,使油田水处理技术实现大的飞跃,达到新的高度,为胜利油田持续稳定发展做出新的贡献。

# 第四节　水质改性后存在的问题

## 一、改性水对油层的伤害问题

水质改性室内研究已表明,改性水与地层水及油层的配伍性都较好,但由于注水对地层的影响具有复杂性、综合性、累加性和长期性,且影响部位多,面积大,因此,综合研究和评价临南改性水对油层的伤害和水质改性后相应的油层保护措施,对于做好临南注水及临盘油区的开发工作,保护好油藏具有重要意义。

## 二、水质改性后污泥处理问题

水质改性后产生的污泥量 10 t/d,全年可产生污泥 5 000 t,目前采用自然堆

放处理，对周围的环境产生较大的污染。将含油污泥进行无害化处理已经是一个迫在眉睫的问题。污泥中的化学组分以 $CaCO_3$ 为主，烘干后分析，颗粒分布为 2～5 μm 占 80%，< 2 μm 占 15%，> 5 μm 占 5%。经污泥处理工艺的调研，认为污泥焦化处理、生物处置、焚烧处理等方法均不适用于临南油田污泥后续处理，经分析认为利用污泥作为调剖剂或者选择高渗层回注污泥。其中选择高渗储层回注污泥是成本低、易操作的污泥处理方法。

目前，我厂正在进行利用报废井进行污泥回注实验，已取得了阶段成果。日处理污泥量可达 10 t 左右。

# 第七章　改性水产出的污泥回注

## 第一节　污泥回注的可行性

### 一、问题的提出

油田污水改性处理系统排除的污泥不是一般意义上的泥，它是由大量的悬浮状絮体吸附了大量的原油和其他机械杂质形成的含水率很高的黑色泡沫状液体。絮体的来源是由于在污水处理系统中去除机械杂质所投加的大量絮凝剂吸附了机械杂质后在沉降罐中下沉至底部所形成的。进入20世纪90年代以来，由于污泥本身具有的环保危害性及我国对环保要求越来越高，含油污泥处理成为一个石油工业棘手的问题。

临南油田为减轻注水系统的腐蚀与结垢，调节回注污水体系的pH值。加入了石灰乳、复合碱等药剂，使产生的污泥量急剧增加。目前，正常生产时每天产生的污泥量为10 t/d。现采用堆放处理，对周围的环境产生了非常大的污染。已严重制约其正常生产，因此，对其中的油资源进行回收利用，同时将含油污泥进行无害化处理已经是一个迫在眉睫的问题。

### 二、国内外污泥处理工艺现状

1. 污泥的特性

污泥的性质与污水处理过程中工艺流程、加药种类、排泥方式的管理水平都有很大关系，由表7-1污泥排放标准及某污水处理站污泥的主要成分对比，我们认为含油的污泥具有以下特点。

1）含水率高、体积大

污泥含水率一般在99%以上。污水处理系统排出的污泥主要由沉降罐排泥和滤罐反洗排污组成。污泥的浓度一般在1 000～5 000 mg/L，污泥量约为污水处理量的10%左右。临南联合站的污水处理量为3 000 $m^3$/d，且加入石灰乳等药剂，每天产生的污泥10 t/d（含水率为50%）。如不经处理外排势必会给环境造成极大的污染。

表 7-1　污泥排放标准及污水站污泥的主要成分对比表

| 项目 | 含水率/% | 含盐/(mg·L$^{-1}$) | 含油/(mg·L$^{-1}$) | pH | 有害物含量/(mg·L$^{-1}$) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 酚 | 砷 | 汞 | 铅 | 硫 |
| 标准 | | 300 | 10 | 6～8 | 0.5 | 0.5 | 0.05 | 1.0 | 1.0 |
| 江汉油田某站 | 99.5 | 70 000～100 000 | 19 290 | 6～8 | 0.022 | 3.04 | 0.5 | 痕 | 0 |
| 临南油田 | 50(压滤后) | 35 000～40 000 | <5 | 8.5 | — | — | — | — | |

2) 含有大量的污油及可燃性物质

临南油田水质改性后，污泥的含油有所下降，一般为 0.1%～0.2%。

3) 有害成分多

由于污泥中含有大量的原油、机械杂质，并含有盐、砷、汞、硫等有害元素，若直接排放会造成环境的严重污染。

2. 国内外含油污泥处理技术研究现状

含油污泥的处理与处置方法很多，处理工序一般是“浓缩—调理—脱水—排放—综合利用”。我国自“八五”以来含油污泥处理技术有了较大的提高，但尚处于探索和工业化生产阶段，各油田污水处理系统中有污泥处理设施的还不到四分之一。处理工艺配套设备较为完善的还不到十分之一。而我国进行水质改性的油田也只有中原油田、南洋油田，因此富含碳酸钙的污泥的处理只能借鉴含油污泥、城市污泥的处理工艺进行研究。

1) 国内外典型的含油污泥的处理流程

(1) 处理流程如图 7-1 所示。

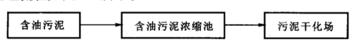



图 7-1

此流程存在的主要问题是，污泥浓缩池出来的污泥进入干化场后，含油污泥将干化场的渗水层空隙堵死，水不能继续通过渗水层使污泥得到干化，所以干化场根本起不到干化的作用。

(2) 由于上述流程(图 7-1)存在问题，所以将干化场去掉，其流程如图 7-2 所示，含油污泥直接进入污泥储存池，静沉后排出上清液，底部污泥自然干化后外运。由于储存池不可能做的很大，体积有限周转不开，所以污水处理系统基本上是间断排泥或根本不排泥。此流程在辽河油田使用较多。

(3) 该工艺流程较为简单，其流程图如图 7-3 所示，从污水处理系统中排出

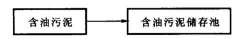



图 7-2

污泥直接进入天然蒸发池，进行自然蒸发。由于污泥中含水较高，因此需要较大的天然蒸发池。在较冷和多雨的东部油田应用效果较差。常常发生污水溢出现象，造成周围环境的污染。我国西部油田多采用此流程。

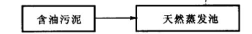



图 7-3

(4) 该流程如图 7-4 所示，其特点为含油污泥加药浓缩降低含水率后，根据污泥含盐量，按比例投加清水淘洗降低起含盐量。再用浮选法使油泥分离最后进行压滤脱水，获得滤饼。该流程主要在江汉油田使用。

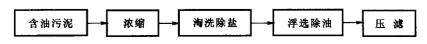



图 7-4

(5) 如图 7-5 所示，该流程特点为污水系统产生污泥，反洗水等进入油泥分离池进行油水泥三相分离分离出的污油和污水返回系统重复使用，分离出的污泥进入浓缩池，浓缩后的絮体沉降物再自压下流入离心机进行脱水，脱水后的污泥贮存于污泥池中再进一步综合利用。

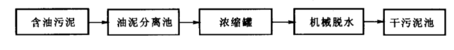



图 7-5

(6) 美国塔尔萨的威廉姆斯公司的处理流程，如图 7-6 所示。该流程的特点是污泥经过无害化处理，经压滤机制成的滤饼为干燥的固体经测试符合环保要求可以卸到垃圾厂。

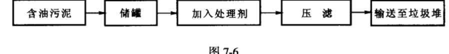



图 7-6

2) 国内外含油污泥最终处置技术

国内外大多数油田含油污泥的最终处理技术还在研究阶段，到目前为止还没有较成熟的干泥综合利用途径。国外一般是经过处理后的含油污泥用于农林

业、填埋、焚烧等。目前主要的利用方向是作为建筑材料的研究。

(1) 填埋

用过滤器或离心机进行污泥脱水，并将泥饼经过处理后进行土地填埋。此举曾被许多国家所采用，但市政建设正迅速占用可利用的土地资源，美国的许多地区已禁止利用土地填埋污泥。我国的大部分污水处理站也采用填埋的方式。但是污泥填埋也可能造成地下水的污染。

(2) 热处理技术

含油污泥的热处理是污泥干燥处理和焚烧处理的总称。将污泥脱水、干化进而焚烧成灰烬是国外常用的含油污泥的处理方法。含油污泥的燃烧值高，干燥后污泥的发热值相当于煤。所以焚烧所需的热量不多，燃料耗量也比较小，因此已成为国外污泥减容的重要手段(加拿大、德国)。但污泥灰的处置还没有更好的处置办法，焚烧过程中也会造成烟气的污染。目前日本开发了一种涡流熔炉系统处理污泥，可以对污泥热值最大限度的利用，污泥的无机组分再高温下熔化，由于重金属很少，因此炉渣可回用。但此方法处理成本昂贵，在日本一套处理量在 50 $m^3$/d 左右的焚烧设备成本高达 28 亿日元。

热处理技术虽然具有处理速度快(污泥处理过程不到 1 小时)、减容多(70% ~90%)、无害化程度高、占地面积小和可以进行热回收等优点，但一次性投资很大，运行费用高。

河南油田根据污泥中不含有重金属等有害物质的特点，结合该油田许多小型燃煤锅炉的情况将干化污泥搀入煤中一起用作燃料使污泥彻底无公害。

(3) 生物处理与处置技术

含油污泥主要是由油类、泥砂、菌体、胶质以及人工投加的化学药剂构成，其中泥砂等无机成分所占的比例较大，但总的来说含油污泥的含油污泥均含有以石油烃为主要有机成分的有机物。含油污泥的生物处理与处置技术，都是基于微生物降解石油烃类有机物从而减少含油污泥对环境的危害而研制的。但这种处理方法很慢。

国外研制开发了有关石油工业废弃物的三种生物处理技术，即土地处理法、堆肥处理法、污泥生物反应器法。

a. 土地处理法：土地处理法常用于处理油污土壤，也可用于含油污泥及含油钻屑。该方法一般都要投加肥料以平衡土壤中的 C:N:P 比例，调节土壤湿度及 pH 值，以优化烃类生物降解条件，以及机械翻耕改善土壤充氧并使烃类在土壤中混合均匀。

b. 堆肥处理法：堆肥法是将石油工业废弃物与适当的松散材料相混合并

成堆放置,靠天然的微生物降解石油烃类,从而达到处理石油工业废弃物的目的。堆肥法有四种堆制方法:堤型堆肥法、静态堆肥法、封闭堆肥法、容器堆肥法。特别适用于冬季较长的石油工业生产区(不适用土地法)。堤型堆肥法的处理费用约为 40~70 美元/$m^3$。若废弃物中含盐量较高,需在堆肥法之前降低含盐量,否则会增加处理费用。

c. 生物液固处理法:该法是美国 ARCO 油气公司研制成功的生物液固化装置。经室内和现场试验证实该技术是有效的。

其原理为:将含油污泥导入曝气装置,利用适宜微生物在优化的环境条件下,氧化降解石油烃类,从而减少含油污泥的有机污染程度的过程。此工艺可分批处理也可以连续处理,且具有占地面积小、处理效果好等优点,已在美国一些洲使用。

d. 生物处置法——农田法:许多的含油污泥的处理方法都是从减少污泥体积、降低污染物等方面着手研制开发的,实际上是不彻底的处置。能使含油污泥通过处理达到回归农田的目的是根本处理污泥的途径。

其工作原理是:通过土壤微生物对污泥中的石油烃类进行的降解来实现的。

综上所述,在经济角度而言,土地法处理费用为 20~45 美元/$m^3$,堆肥法为 40~45 美元/$m^3$,污泥生物反应器为 500 美元/$m^3$ 左右,处理费用受多方面的影响,若能进行优化设计,并控制好操作条件,可有效地降低石油工业废弃物的处理费用。

(4) 高温处理技术

高温处理是将乳液和污泥加热到沸点以上,然后在分离塔内进行闪蒸,蒸汽和烃类物质从分离塔析出。重组分烃和无机物作为底泥从塔中除去;烃类和水进行冷凝后回收;重组分烃经固液分离后可从底泥中再回收。高温处理类似于常规油气脱水工艺,但其操作温度更高。

此种方法处理含油污泥在美国的 Kern County 油矿收到了较好的效果。适用于含油量较高的污泥处理。

(5) 含油污泥的焦化处理

反应机理:焦化处理实质就是对含油污泥中存在的一定数量的重质油进行一定程度上的深度热处理,使重质油发生裂解和热缩合。一般加热至 370 ℃左右开始裂解,同时缩合反应随裂解深度的增加而加快,在低裂解深度下,原料和焦油中的芳烃是主要的结焦母体,在高裂解深度下,二次反应生成的缩聚物是主要结焦母体,最终裂解的轻质烃类在合适的温度下被分离。

此污泥处理工艺适合于含油量为 50% 的含油污泥,通常油田、炼油厂等油

罐的清罐罐底油泥即能满足要求。

(6) 含油污泥用于深部调剖

含油污泥用于深部调剖是1997年华北油田在分析含油污泥组成和粒径分布的基础上,开发研究的以含油污泥为主要原料添加其他添加剂的油藏深部调剖剂。并进行了现场15井次的应用,取得了每施工一口井可增产原油432吨,减少产水659 $m^3$ 的良好效果,该项技术不仅有效地解决了含油污泥外排造成的环境污染问题,而且其相对污泥处理费用降低,为含油污泥的综合利用找到了一条新路。是油田含油污泥处理切实可行的手段。

其调剖机理为:含油污泥用于深部调剖的作用机理和无机颗粒调剖剂类似利用其颗粒粒径与孔喉匹配在高渗透条带或大孔道内形成桥塞。当D孔 > 3D粒时,颗粒就会在高渗层孔隙内移动一段距离,颗粒将不在向前移动,而且只能在桥塞附近堆积,经过一定时间就形成了“封堵塞”,即扩大了波及体积,达到增油减水的目的。

(7) 干化后制砖工艺

由于污泥的粒径较小,且含油,机械杂质复杂,制砖后强度较小。不仅能减少堆放的面积,而且能做建筑材料,现正在研究中 。

南洋油田目前采用此方法进行污泥的处理堆放。

## 三、临南油田水质改性后续污泥处理工艺的现状及化学分析

### 1. 临南油田水质改性污泥后续处理现状

临南油田水质改性系统于2000年12月开始试运行至2001年3月运行正常,每天污泥产量约为10 t/d(湿),至目前为止已产生湿污泥约120 t。

临南油田改性后污泥处理工艺流程如图7-7所示。

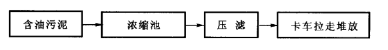



图 7-7

由于临南水质改性后污泥中的含油量较低,因此此流程在流程工程图7-4的基础上去除了淘洗除盐、浮选除油的设备而直接进行压滤制成滤饼然后堆放处理。污泥经烘干或晾干后会形成很细的粉末,经风吹会四处飞溅,产生一定的粉尘污染,或者经雨淋后会流失形成环境污染,必须经处理后才能排放或者达到综合利用的目的。

### 2. 污泥成分

临南水质改性工艺中由于采取加药反应,使悬浮物从系统中及时沉降分离

出来，确保污水水质，从系统中产生一定量的污泥，需及时排出。污泥产生量约为0.35‰～0.5‰（以干污泥计），每隔4小时从沉降罐排放一次，含水约97%～98%，根据排出的污泥量及含水率，需建一座污泥池以供生产中排放污泥用，排出的高含水污泥经静止后污水，泵输入混合反应罐进入系统利用，污泥经污泥处理装置浓缩成含水约50%～55%的块状物，便于堆放、利用。污水处理会产生一定量的污泥，并将污水中的细小悬浮物一同沉降除去。临南油田水质改性后通过浓缩脱水除油焚烧处理后污泥中的化学组分以氧化钙为主，烘干后用扫描电镜分析，主要为白云石结晶长方体和正方体，从系统中产生的污泥其化学成分如表7-2、表7-3所示。

**表7-2　污泥残渣成分分析结果（未锻烧含水45%）**

| 分析项目 | $SiO_2$ | $CaO(CaCO_3)$ | MgO | MnO | ΣFe | $SO_4^{2-}$ | $Cl^-$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 含量/% | 4.2 | 41.90 | 2.97 | 0.062 | 1.66 | 1.5 | 2.90 |

**表7-3　污泥残渣成分分析结果（锻烧后）**

| 分析项目 | $SiO_2$ | $CaO(CaCO_3)$ | MgO | MnO | ΣFe | $SO_4^{2-}$ | $Cl^-$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 含量/% | 5.84 | 61.8 | 4.46 | 0.087 | 2.48 | 1.65 | 3.46 |

1）临南油田污泥粒径分析

临南油田水质改性后污泥的组成及粒径分析如下：污泥烘干后用扫描电镜分析，主要为白云石结晶长方体和正方体，最大尺寸分别为22 μm×8 μm×6 μm和19 μm×19 μm×19 μm，颗粒分布为2～35 μm占85%，<2 μm占10%，>35 μm占2.95%。由粒径分析可知：临南污泥中大多是一些无机颗粒，且粒径很小，2～35 μm占85%，见表7-4。从7-3表中数据可以看出，污泥主要成分为$CaCO_3$晶体，易沉降，无公害。

**表7-4　临南回注污泥污泥粒径分布表**

| 试验介质 | 污泥粒径尺寸及所占体积百分数 | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0～0.6 μm | 0.6～3.6 μm | 3.6～6.3 μm | 6.3～11.2 μm | 11.2～20 μm | 20～35.6 μm | 35.6～63.0 μm |
| 临南回注污泥 | 2.24% | 6.52% | 11.30% | 27.97% | 31.76% | 15.13% | 2.95% |
| 备注 | 临南回注污泥密度/(g·cm⁻³)：1.033；临南回注污泥含水率：93.75% | | | | | | |

2）临南污水改性后污泥的化学组分

污水处理后会产生一定量的污泥，与污水中所带悬浮物（约占污泥总量的60%），一同沉降从污水中分离出来，经浓缩后形成含水为50%的污泥滤饼，为

了确定筛选临南污泥的后续处理工艺，我们对临南污泥的化学组分进行了分析，其主要化学组分见表 7-5。

表 7-5　污泥的主要化学组分表

| 分析项目 | $SiO_2$ | CaO | MgO | MnO | ∑Fe | $SO_4^{2-}$ | $Cl^-$ | 备　注 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 含量/% | 4.02 | 40.08 | 2.84 | 0.059 | 1.59 | 1.43 | 2.77 | 污泥含水 47.2% |

3. 临南油田水质改性后续污泥处理工艺的几种可选方案

由上述含油污泥处理工艺的调研并与临南油田污泥的性质结合进行分析，认为临南油田含油污泥的含油量较低，因此焦化处理工艺、生物处置工艺不适用于临南油田污泥后续处理工艺，而焚烧处理费用较高，经分析认为临南油田应采用以下后续处理办法。

1) 利用污泥作为调剖剂

(1) 直接利用污泥作为调剖剂

为了考察临南污泥用于调剖的可行性，将临南污泥同华北油田污泥组分进行对比，见表 7-6。

表 7-6　含油污泥组成成分对比表

| 取样地点 | 含水/% | 含油/% | 粒径分布 | 悬浮性/min |
|---|---|---|---|---|
| 采二岔北 | 55.8 | 14.6 | 82.78% >0.076 mm | 24 |
| 采二岔南 | 82.1 | 13.3 | 79.07% >0.076 mm | |
| 采四古一 | 74.0 | 9.8 | 61.63% >0.076 mm | |
| 采四古二 | 82.0 | 7.8 | | |
| 临南污泥 | 50 | 15 | 80%，0.002～0.005 mm | 60(湿)，40 分(干) |

注：临南含油污泥，烘干后成块需要研磨。

临南污泥作为调剖剂回注地下有以下有利的原因：

① 由表 7-6 可知，临南污泥悬浮性好，湿污泥经搅拌后 15 min(浓度 30%)悬浮率可达到 85%，干污泥经研磨后 15 min(浓度 30%)的悬浮率可达到 80%。

② 由粒径分析可知，临南污泥中大多是一些无机颗粒，且粒径很小，2～5 μm 占 80%，适用于封堵渗透率较小的油藏。

③ 由化学分析可知其主要组分是 CaO、MgO、$SiO_2$ 等物质，这些均为使用过的渗滤面调剖剂。

因此，临南污泥可直接用来作调剖剂使用，一般用固含量为 8%～15%的污泥(水处理后经自然沉降下层所得到的污泥)可直接作为调剖剂，用来在封堵渗

透率小于 $300\times10^{-3}\mu m^2$ 的地层，具有很好的调剖效果。

(2) 改性污泥调剖剂

针对临南污泥颗粒较细，封堵较为松散的特点开展改性污泥深部调剖剂的研制工作。添加增强剂，使含油污泥调剖剂的强度得到显著的改善，起到较好的调剖堵水效果。

中原油田已研究并现场试验了石灰泥深部调剖工艺，解决了中原油田水质改性后污泥堆放量增大与堆放空间有限之间的矛盾。

污泥调剖的问题分析：

污泥量的不断增多与调剖井(存在大孔道)有限之间的矛盾。目前适用于调剖的区块仅为临 2-6 单元，盘 40 底水油藏，大芦家底水油藏等。因此分析认为：临南污泥用于调剖是临南油田水质改性的污泥后续处理的一项主要手段。

2) 污泥固化再生利用技术

污泥固化再生利用技术就是通过在污泥中加入固化剂、促凝剂、增强剂、填充剂等，经养化、固化得到一定强度的固结体，可用于填埋、修井场、修路等，根据江汉石油学院的室内试验结果见表 7-7。

**表 7-7　污泥固化实验结果**

| 序号 | 固相含量/% | 固化剂用量/% | 固结体强度/MPa |
|---|---|---|---|
| 1 | 32.0 | 25.0 | 0.68 |
| 2 | 32.0 | 30.0 | 0.89 |
| 3 | 35.0 | 35.0 | 1.31 |
| 4 | 35.0 | 40.0 | 1.86 |
| 5 | 35.0 | 45.0 | 2.30 |
| 6 | 35.0 | 50.0 | 3.92 |
| 7 | 35.0 | 55.0 | 4.46 |

由表 7-7 可知，当固化剂等的用量在 25% ~ 35%，固结体抗压强度低于 1.5 MPa，污泥固化后可用于填埋，环境污染较小，处理成本较低，每方污泥(固含量约 35%左右)处理成本低于 100 元；当固化剂等用量达 45% ~ 55%时，固结体抗压强度可达 3 ~ 5 MPa，污泥固结后可用来修路、填井场，环境污染更小，但处理成本较高，每方污泥处理成本为 160 ~ 200 元。

3）浓缩后填埋处理

污泥其主要组分是 $CaCO_3$，含少量 $SiO_2$ 等物质，其来源为污水中带入的是悬浮物、油计 270～266 mg/L，约占污泥总量的 52%，加药后产生的污泥与污水中的悬浮物一同从污水中沉淀出来，污泥总量为 0.35～0.5‰（以干剂计量），即 1 000 $m^3$ 污水产生 350～500 kg 污泥，内含少量细菌、无机盐、油等，浓缩为含水率为约 50%的块状物，可以将其进行无公害化处理后进行填埋，以填埋处理方式为最经济。

4．调研后的决策方案

胜利油田有限公司临盘采油厂临南油田回注污水采用水质改性技术后，联合站每天可产生污泥 15 t 左右，全年达 5 000 t，污泥中的化学组分以 $CaCO_3$ 为主。目前采用自然堆放处理，对周围的环境产生较大的污染。如何将污泥进行无害化处理是一个紧迫的问题。经调研，认为自然堆放处理、焦化处理、生物处置、焚烧处理等工艺均不适合处理临南油田的污泥，另外作为修路、填井场等工程的填充材料，其用量又很小。以上方法从经济性、可操作性和环保性上分析均不是最佳的途径，为了防止对周围的环境产生污染，可推荐利用污泥作为调剖剂方案或者选择在高渗层回注污泥。其中在高渗储层回注污泥是目前成本最低、易操作的污泥处理方法。经分析确定选择高渗透地层回注是处理临南油田污泥低成本、易操作的方法，因此选择夏 52－414 井馆陶组馆二段高渗渗透地层开展回注污泥试验，成功后再考虑建污泥回注系统。

## 四、临南水质改性产生的污泥性质分析

1．污泥回注的可行性分析

1）临南油田污泥自然悬浮性

室内实验采用 6511 型电动搅拌机，额定功率 25 W，转速为 500 r/min。湿污泥经搅拌 30 min 后（浓度为 20%）停留 15 min，悬浮率可达到 70%～80%，大块渣子约占 1%。干污泥经研磨后搅拌 30 min（浓度 20%）的悬浮率可达到 70%～80%。

2）临南油田污泥分散剂室内评价试验

为了有效地实施污泥回注，我们在室内有针对性地进行了污泥高效分散剂筛选评价，探讨了分散剂加药量对污泥分散稳定性的影响，以及加药前后污泥液粘度和粒径中值变化情况。

（1）试验部分

① 试验原料:临南污水站压滤后污泥(含水 47.04%);临南站外输水。

② 10%污泥溶液配制:用水把压滤后污泥(含水 47.04%)配制成 10%污泥溶液,充分摇匀待用。

③ 分散剂筛选步骤:将定量在 30 ℃恒温的 10%污泥溶液倒入 500 mL 烧杯中,启动六联搅拌机,以 160 ~ 170 r/min 转速搅拌 1 min,加药剂后继续搅拌 5 min,然后记录 30 ℃恒温静置条件下不同时间的污泥悬浮体积。

④ 粘度的测定:将 10%污泥溶液和投加不同含量分散剂的污泥溶液,搅拌均匀后用布克飞粘度计测定粘度。

⑤ 粒径分布测定:将 10%污泥溶液和投加不同含量分散剂的污泥溶液,搅拌均匀、稀释一定倍数后立即用英国马尔文粒度分析仪测定粒径中值及粒径分布。

⑥ 污泥悬浮体积百分数的测定:将振荡均匀的 10%污泥溶液倒入 250 mL 量筒中,在 30 ℃恒温静置,立即记录不同时间污泥液的悬浮体积,悬浮体积占总体积的百分数就是悬浮体积百分数。其值越大,说明污泥水化、分散效果越好,反之则差。

⑦ 污泥成分分析:参照 SY0600 – 1997《油田采出水结垢趋势预测》标准中垢样成分分析对压滤后污泥进行成分分析。

⑧ 采出水离子分析:按照 SY 5523 – 2000《油气田水分析》标准进行离子分析。

(2) 试验结果

临南站压滤后污泥成分及临南站外输水离子含量:临南站压滤后污泥成分见表 7-8;临南站外输水离子含量见表 7-9。

**表 7-8 临南站压滤后污泥成分**

| 酸溶物 | 酸不溶物 | $Cl^-$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | 总 Fe | 含水率/% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| mg/g | mg/g | mg/g | mg/g | mg/g | mg/g | |
| 481.20 | 48.40 | 10.57 | 187.45 | 5.25 | 3.36 | 47.04 |

临南站压滤后污泥含水率为 47.04%;污泥成分主要是碳酸钙盐,其含量占 48.1%,以及少量的碳酸镁盐和腐蚀产物;酸不溶物仅占 4.8%。考虑到临南站压滤后污泥成分主要是碳酸钙,因此确定了试验选择分散剂的原则,即有针对性地选择对碳酸钙有明显分散稳定性的药剂来进行筛选评价,以确保在回注过程中污泥具有良好的悬浮率。

表 7-9　临南外输水离子含量

| 分析项目 | 检测结果/$(mg \cdot L^{-1})$ | 分析项目 | 检测结果/$(mg \cdot L^{-1})$ |
|---|---|---|---|
| $Cl^-$ | 19 580.10 | $Mg^{2+}$ | 192.98 |
| $SO_4^{2-}$ | 0.00 | $Ca^{2+}$ | 1 418.11 |
| $OH^-$ | 0.00 | $Na^+ + K^+$ | 10 805.54 |
| $CO_3^{2-}$ | 64.13 | Fe | 0.20 |
| $HCO_3^-$ | 121.06 | pH | 8.28 |
| 矿化度 | 32 182.12 | | |

资料表明，亲水性的碳酸钙其表面同水的作用能大于水分子间的络合能，与水分子作用较强烈，颗粒间的分散主要决定于双电层排斥力，其分散行为受 pH 值影响较大。碳酸钙颗粒在低 pH 值区域呈现出一定的分散性能，但当 pH 值 > 7，其聚团行为加强，分散稳定性能降低。我们配制的 10%污泥的水介质是临南站外输水，其 pH 值为 8.28，因此污泥的分散行为受 pH 值影响较大，容易聚结沉降。若对 10%污泥溶液适当进行 pH 值调节，虽然会增强污泥颗粒分散作用，但考虑到对后续处理设备会产生腐蚀影响，因此未进行此方面的室内试验研究。

(3) 分散剂筛选试验结果与讨论

10%污泥的密度、粒径分布情况见表 7-10。

表 7-10　污泥密度及污泥粒径分布

| 污泥粒径尺寸及所占体积百分数 | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 ~ 0.6 μm | 0.6 ~ 3.6 μm | 3.6 ~ 6.3 μm | 6.3 ~ 11.2 μm | 11.2 ~ 20 μm | 20 ~ 35.6 μm | 35.6 ~ 63.0 μm |
| 3.17% | 11.62% | 16.15% | 26.53% | 23.28% | 12.76% | 5.58% |
| 污泥密度/$(g \cdot cm^{-3})$ | 1.087 | | | | | |

10%污泥颗粒尺寸在 6.3 ~ 11.2 μm 的占体积百分数最多，为 26.53%；其次是颗粒尺寸在 11.2 ~ 20 μm，占 23.28%；颗粒尺寸在 20 ~ 35 μm 的占 12.76%；颗粒尺寸大于 35 μm 的仅占 5.58%。由于 10%污泥是由压滤后块状污泥经搅拌、振荡配制，因此颗粒尺寸可能与现场产出污泥有所不同。

(4) 分散剂筛选试验结果

我们选择无机电解质分散剂和大分子类分散剂进行筛选试验，分别给出0.5 h、1.0 h、1.5 h和2.0 h时的污泥悬浮体积百分数。筛选试验结果见表7-11。

表7-11 分散剂筛选试验结果

| 药剂名称 | 加药量/(mg·L⁻¹) | 悬浮体积百分数/% | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 0.5 h | 1.0 h | 1.5 h | 2.0 h |
| 空白 | — | 83.2 | 76.4 | 72.0 | 69.6 |
| FS-1 | 100 | 82.0 | 75.2 | 71.2 | 66.4 |
| | 200 | 84.0 | 78.0 | 73.2 | 69.2 |
| | 300 | 84.5 | 78.6 | 75.3 | 73.2 |
| | 400 | 86.0 | 80.4 | 75.2 | 71.2 |
| | 500 | 86.4 | 81.5 | 76.4 | 74.0 |
| | 600 | 88.4 | 80.4 | 75.2 | 72.0 |
| FS-2 | 100 | 80.8 | 75.4 | 71.6 | 67.2 |
| | 200 | 83.2 | 76.3 | 73.5 | 70.0 |
| | 300 | 84.6 | 77.4 | 74.0 | 71.4 |
| | 400 | 89.6 | 81.7 | 75.4 | 73.2 |
| | 500 | 91.6 | 79.0 | 75.2 | 68.0 |
| | 600 | 90.7 | 82.4 | 76.0 | 70.2 |
| FS-3 | 100 | 80.5 | 74.6 | 72.2 | 71.3 |
| | 200 | 83.2 | 77.0 | 73.0 | 70.4 |
| | 300 | 85.0 | 79.4 | 74.2 | 71.3 |
| | 400 | 86.8 | 80.2 | 76.5 | 71.2 |
| | 500 | 94.0 | 89.2 | 84.0 | 80.3 |
| | 600 | 82.3 | 78.8 | 72.4 | 63.2 |

续表 7-11

| 药剂名称 | 加药量 /(mg·L⁻¹) | 悬浮体积百分数/% | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 0.5 h | 1.0 h | 1.5 h | 2.0 h |
| FS-4 | 50 | 83.4 | 75.2 | 73.4 | 69.3 |
| | 100 | 93.2 | 85.2 | 78.4 | 74.4 |
| | 200 | 90.8 | 83.0 | 74.4 | 72.3 |
| | 300 | 89.6 | 81.6 | 70.2 | 66.0 |
| | 400 | 88.4 | 77.6 | 68.8 | 62.0 |
| | 500 | 88.6 | 78.8 | 72.0 | 64.0 |
| | 600 | 89.2 | 79.2 | 70.0 | 69.2 |
| FS-5 | 300 | 84.0 | 80.0 | 73.2 | 71.1 |
| | 400 | 83.5 | 81.2 | 74.3 | 72.0 |
| | 500 | 85.6 | 82.6 | 75.0 | 73.6 |
| | 600 | 92.6 | 84.3 | 80.2 | 75.4 |

试验结果表明,未加分散剂的10%污泥溶液1小时的悬浮体积百分数为76.4%。投加以上五种分散剂后,污泥的分散都有不同程度地改善。其中FS-1、FS-2两种药剂是无机电解质分散剂,它们通过在污泥颗粒表面的吸附,增加污泥颗粒表面电位的绝对值,并使颗粒间出现强烈的位阻效应以及增强颗粒的亲水性来提高污泥分散性能。FS-3、FS-4和FS-5是大分子类物质,它们主要通过吸附层增大颗粒表面水化膜的强度和位阻排斥作用来提高分散效果。

表7-11表明,无机电解质分散剂对污泥分散效果不理想,达不到回注要求。FS-3、FS-4和FS-5三种分散剂作用效果较明显,对临南站10%污泥具有较好的抗凝聚作用,当用量达到一定值时均可使污泥颗粒获得良好的分散。FS-3加药量为500 mg/L时,1.0 h的污泥悬浮体积百分数为89.2%。FS-4加药量为100 mg/L时,1.0 h的污泥悬浮体积百分数为85.2为%。FS-5加药量为600 mg/L时,1.0 h的污泥悬浮体积百分数为84.3%。FS-3和FS-4在最佳加药量条件下,污泥悬浮体积百分数达到最大;但以后随着分散剂加药量继续增大,污泥悬浮体积百分数却下降。

(5) 分析分散剂加药量对污泥颗粒分散稳定性影响

以 FS-4 和 FS-3 分散剂筛选试验结果考察加药量对污泥颗粒分散稳定性影响。投加不同含量 FS-4 和 FS-3 分散剂的 10%污泥溶液 1 h 时的污泥悬浮体积百分数与未加分散剂的污泥溶液对比，结果见图 7-8。

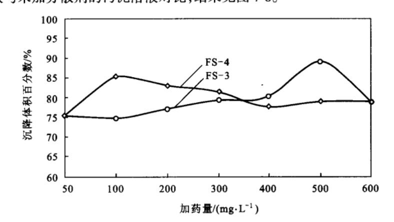



图 7-8

由图 7-8 可见，随着分散剂的加入，污泥悬浮体积百分数逐渐上升。FS-4 加药量为 100 mg/L 时，1.0 h 的污泥悬浮体积百分数为 85.2 %；FS-3 加药量为 500 mg/L 时，1.0 h 的污泥悬浮体积百分数为 89.2%；在最佳加药浓度，污泥悬浮体积百分数达到最大；但并不是药剂量越多越好，以后随着分散剂加药量继续增大，污泥悬浮体积百分数却呈下降趋势，原因是可能是药剂加入量过大，会导致污泥颗粒聚结沉降，造成污泥稳定性降低。

(6) 加药前后污泥粘度变化

污泥悬浮液粘度在某种意义上来说，是衡量污泥体系流动性能的一个主要指标。以筛选出的 FS-3、FS-4 和 FS-5 三种分散效果较好的药剂为例，考察加药前后污泥粘度变化，试验结果见表 7-12。

**表 7-12　污泥粘度变化实验结果**

| 药剂名称 | 加药量/($mg \cdot L^{-1}$) | 粘度/(mPa·s) |
|---|---|---|
| 空白 | / | 14.7 |
| FS-3 | 500 | 30.5 |
| FS-4 | 100 | 12.9 |
| FS-5 | 600 | 13.3 |

FS-5 分散剂用量为 600 mg/L 时，污泥液粘度可达到 13.3 mPa·s；FS-4 分散剂用量为 100 mg/L 时，污泥液粘度为 12.9 mPa·s；与未加分散剂时 10% 污泥粘度 16.9 mPa·s 相比，粘度有所降低，流动性变好。FS-3 投加 500 mg/L 时，粘度为 30.5 mPa·s，粘度增大、流动性降低。

(7) 加药前后的颗粒粒径中值对比

添加不同含量分散剂的 10% 污泥溶液，搅拌均匀再稀释数倍后用马尔文粒度分析仪测定粒径中值，并与未加分散剂的污泥溶液对比。以 FS-4 分散剂为例，检测结果见表 7-13。分散剂加药量与粒径中值关系见图 7-9。

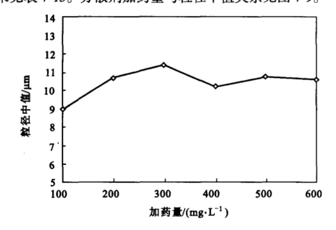



图 7-9

**表 7-13　污泥加入分散剂前后的粒径中值**

| 加药量/(mg·L⁻¹)<br>药剂名称 | 粒径中值/μm | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 |
| FS-4 | 9.078 | 10.701 | 11.43 | 10.250 | 10.754 | 10.629 |
| 空白 | 9.596 | | | | | |

从图 7-9 可以看出，未加分散剂的污泥粒径中值为 9.596 μm。在 FS-4 分散剂最佳加药量为 100 mg/L 时，污泥粒径中值减小到 9.078 μm，加药分散后粒径减小。以后随着药剂加药量增大，污泥产生聚结使粒径增大，这与加药量过大导致污泥悬浮体积百分数降低达到一致。

3) 结论

临南污水站压滤后污泥含水率为 47.04%；污泥成分主要是碳酸钙盐，其含量占 48.1%，并含有少量的碳酸镁盐和腐蚀产物；酸不溶物仅占 4.8%。

10%污泥的分散行为受水介质 pH 值影响较大，容易发生污泥聚结沉降。

分散剂 FS-4、FS-3 和 FS-5 在最佳加药量对 10%污泥都具有较好的分散稳定性。分散剂 FS-4 加药量为 100 mg/L 时，1.0 h 的污泥悬浮体积百分数为 85.2%；FS-3 加药量为 500 mg/L 时，1.0 h 的污泥悬浮体积百分数为 89.2%；FS-5 加药量为 600 mg/L 时，1.0 h 的污泥悬浮体积百分数为 84.3%。

FS-5 和 FS-4 分散剂在最佳加药量时，使污泥液粘度降低，流动性变好。FS-3 在最佳加药量时，污泥液粘度增大，流动性变差。

4）运行费用

分散剂 FS-4、FS-3 和 FS-5 药剂价格及处理 1 $m^3$ 浓度 10%污泥的费用见表 7-14。

**表 7-14　药剂价格及 1 $m^3$ 浓度 10%污泥处理费用**

| 药剂名称 | 价格 | 加药量/($mg \cdot L^{-1}$) | 处理费用 |
|---|---|---|---|
| | 元/t | | 元/$m^3$ |
| FS-4 | 4.0万 | 100 | 4.0 |
| FS-3 | 1.2万 | 500 | 6.0 |
| FS-5 | 0.55万 | 600 | 3.3 |

2. 回注污泥悬浮性评价结果

选择临南联合站压滤后污泥掺回注污水配制成 10%污泥浆，进行了分散剂对污泥悬浮性评价试验，污泥悬浮体积百分数的测定实验方法：将定量在 40 ℃恒温的污泥溶液倒入 500 mL 烧杯中，启动六联搅拌机，以 200 n/min 转速搅拌 1 min，加药剂后继续搅拌 5 min，然后记录 40 ℃恒温静置条件下不同时间的污泥悬浮体积。将振荡均匀的污泥浆倒入 250 mL 量筒中，在 40 ℃恒温静置，立即记录不同时间污泥浆的悬浮体积，悬浮体积占总体积的百分数就是悬浮体积百分数。其值越大，说明污泥水化、分散效果越好，反之则差。结果(见表 7-15)表明：投加分散剂改善了污泥的悬浮稳定性，但随着分散剂浓度加大这种作用减缓。一般颗粒型堵剂的悬浮性指标要求为 0.5 h 悬浮体积百分数达到 80%以上。由于现场回注污泥密度为 1.045 $g/cm^3$ 左右(含泥率：10%)；悬浮性指标达到地下注入要求，因此现场回注污泥原浆可以不经分散剂处理直接注入地层。

表 7-15　分散剂对现场回注污泥的悬浮稳定性试验结果

| 试验介质 | 药剂名称 | 加药量 /(mg·L$^{-1}$) | 悬浮体积百分数/% | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 0.5 h | 1.0 h | 1.5 h | 2.0 h |
| 现场回注污泥 | 空白 | - | 86.8 | 80.0 | 69.6 | 61.6 |
| | FS-5 | 100 | 91.0 | 86.4 | 79.2 | 72.0 |
| | | 200 | 92.0 | 84.0 | 75.2 | 72.6 |
| | | 300 | 91.2 | 83.0 | 76.0 | 69.2 |
| | | 400 | 92.3 | 84.4 | 78.8 | 72.4 |
| | | 500 | 94.4 | 86.8 | 79.2 | 73.4 |
| | | 600 | 94.2 | 86.4 | 81.2 | 75.2 |
| 备注 | 1. 现场回注污泥密度(g/cm$^3$):1.045;含泥率:10%;2. 试验日期:2003.07.20 | | | | | |

# 第二节　污泥回注方案

## 一、夏 52-414 井基本情况及回注污泥可能性

1. 夏 52-414 井馆 2 段储层物性

馆 2 段储层全区性分布,厚度大,渗透率(1 500 ~ 3 000) × $10^{-3}$ $\mu m^2$,平均孔隙半径在 200 μm(此数参照临盘盘河油田馆 1 + 2 储层及其他区块馆 1 + 2 储层所做岩心实验结果及本井的测井曲线解释结果推算所得),深度 1 400 m,可以作为注入层。

2. 同一层位排污井注水情况

夏 321 井为一排污井,注水层段为馆 2 段 1 384 ~ 1 870 m,61.6 m/6 层。目前日注 800 m$^3$,泵压 14 MPa,油压 10 ~ 11 MPa,累计注水 1 171 364 m$^3$。

3. 试注

测吸水指数曲线及启动压力。要求测量点不少于 4 个(吸水指数曲线见图 7-10)。根据吸水指数曲线该井启动压力为 0,确定可以注污泥。

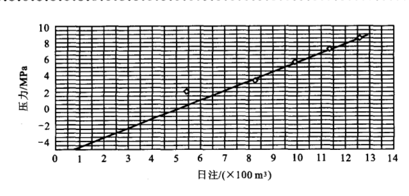



图 7-10 夏 52-414 井吸水指示曲线

综上所述在夏 52-414 井开展回注污泥的现场试验是可行的。

## 二、污泥回注施工工艺

1. 夏 52-414 井简况及回注污泥井段的确定

夏 52-414 井位于临南油田夏 52 断块低部位，1992 年 3 月投产，完钻井深 3 220 m，生产井段3 122.6～3 133.0 m，3.8 m/2 层，$\phi$38 mm 泵生产。1995 年 2 月转注，注水层段 3 122.6～3 133.0 m，3.8 m/2 层。1996 年 7 月重射孔补孔下泵排液，生产井段3 109.6～3 133.0 m，10.4 m/2 层。1997 年 2 月转注，注水层段 3 109.6～3 133.0 m，10.4 m/2 层。1997 年因套管在 2 000 m 以下损坏严重，该井待报废，2003 年选该井作为污泥回注井。计划注灰找漏，二次固井试压合格后，在馆二段 1 430～1 477 m 重射孔 31 m/3 层，作为回注污泥井段。

2. 回注污泥作业施工工序

1）注灰找漏

水泥塞封堵下部油层，封堵夏 52-414 井生产层段 3 109.6～3 133.0 m，10.4 m/2 层，让水泥凝固后水泥塞面深度保持在 1 614.9 m；对空井筒密闭试压 15 MPa/30 min，井筒内无压降合格。

2）二次固井

对套管回注污泥井段进行二次固井，污水压井，在 1 260～1 262 m 井段采用 89－1 枪油管传输射孔，共 2 m/1 层，向射孔后套管与地层之间未固井的井段挤水泥浆固井，等候水泥凝固 24 h。

3）钻塞试压

钻水泥塞，让水泥面保持在 1 525.5 m 的深度，然后对空井筒密闭试压 15 MPa/30 min，井筒内无压降，二次固井合格。

4）回注污泥井段射孔

对馆二段 1 430 ~ 1 477 m,31 m/3 层重射孔,作为回注污泥井段;下光油管至 1 470 m,作为回注污泥管柱。

5) 排液、洗井

洗井:要求排量由小到大洗井,最大排量 < 30 $m^3$/h。

6) 试注水

无控制注水 12 h。

7) 测吸水指数曲线求馆二段启动压力

测试结果表明该井馆二段启动压力为 0。

8) 井口、地面管线试压及井筒内管柱验漏

试压结果表明井口及地面管线能够承受 25 MPa 高压施工,采用碱性玫瑰红染料示踪剂洗井检验结果表明井内油管无漏失情况。

9) 注泥

施工采用污泥浆/流程污水交替从油管注入(每注入 20 $m^3$ 污泥浆,注入流程水 10 $m^3$),施工压力控制在 15 MPa 以内,排量小于 15 $m^3$/h。

3. 试验回注污泥量估算

计算公式:

$$V = \pi R^2 H\phi = 26\ 282\ (m^3)$$

式中　$V$——调剖剂注入体积;

$R$——处理层半径 $R = 30$ m;

$H$——处理层厚度 $H = 31$;

$\phi$——处理层孔隙度,$\phi = 0.3$。

4. 回注污泥施工设备

(1) 撬装泵 2 台:主泵型号为 3HB-100,额定功率为 110 kW,排量为 15 $m^3$/h。全负荷运转每天排量最高达 360 $m^3$。

(2) 自动搅拌池 3 个:每池容积为 10 $m^3$,内装 2 台搅拌器,搅拌电机的额定功率为 5.5 kW。

(3) 变压器 1 台:额定功率 55 kW,可将 6 000 ~ 10 000 V 的电压变为 380 V。

## 三、污泥回注量计量方法

根据室内实验回归绘制出污泥浆密度与含泥量关系曲线(见图 7-11),现场准确计量每天的回注污泥原浆量及其密度,然后计算出每天实际注入地层的干污泥质量。

污泥浆密度与含泥量关系表如表 7-16 所示。

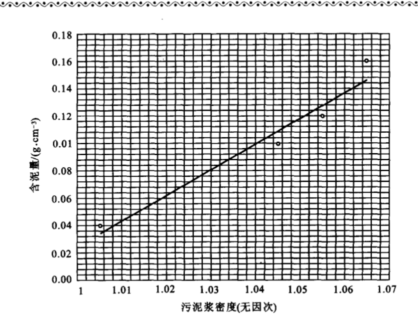



图 7-11　污泥浆密度与含泥量关系曲线

**表 7-16　污泥浆密度与含泥量**

| 干污泥/g | 污泥浆体积/$cm^3$ | 污泥密度 |
|---|---|---|
| 24 | 150 | 1.065 |
| 18 | 150 | 1.055 |
| 15 | 150 | 1.045 |
| 12 | 150 | 1.03 |
| 6 | 150 | 1.005 |

## 四、施工工艺参数及流程

1. 现场施工工艺流程一

流程如图 7-12 所示。

1) 回注污泥现场施工工艺

井口、地面管线试压及井筒内管柱验漏，然后注泥，施工采用污泥浆/流程污水交替从油管注入(每注入 20 $m^3$ 污泥浆，注入流程水 10 $m^3$)，施工压力控制在

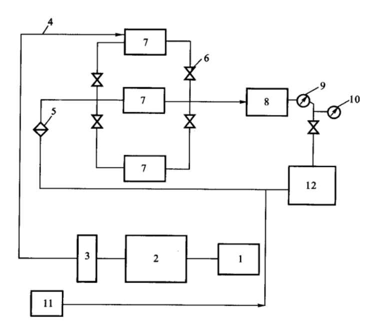



图 7-12　现场施工工艺流程框图一

1—拉泥浆罐车；2—泥浆池；3—提升泵；4—管线；5—单流阀；6—控制阀；7—搅拌池(罐)；
8—泥浆泵；9—流量计；10—压力表；11—回注污水流程；12—井口

15 MPa 以内，排量小于 15 $m^3/h$。

2) 现场回注污泥工艺流程说明

如图 7-12 所示，现场回注污泥浆采用 1 台 65 型拖拉机挂 16 $m^3$ 罐从临南联合站运往井场(图中 1)→污泥倒入卸泥浆池 2→由连轴泵 3 将现场卸泥池内污泥用连轴泵放泥浆管线 4→泵入污泥搅拌池 7→将现场污泥配制现场采用二搅拌池同时搅拌 1 h，将污泥浆分散均匀→由撬装式高压三缸柱塞泥浆泵 8 泵入井内，井口接流量计和压力表。施工工艺采用双泵联作，从油管间歇挤入的施工方式。注入浓度初为 10%左右。注入排量为 15 $m^3/h$，压力低于 14 MPa，若施工爬坡压力太快，则立刻停止加料，改挤流程水(图中 11)；若挤流程水排量低，压力太高，则立刻大排量反洗井，然后不间断注入流程水，直至吸水正常为止。其中单流阀作用是防止施工过程中污泥浆倒流进入注水流程。

2. 现场施工工艺流程二

流程如图 7-13 所示。

1) 回注污泥现场施工工艺

井口、地面管线试压及井筒内管柱验漏，然后注泥，施工采用污泥浆/流程污

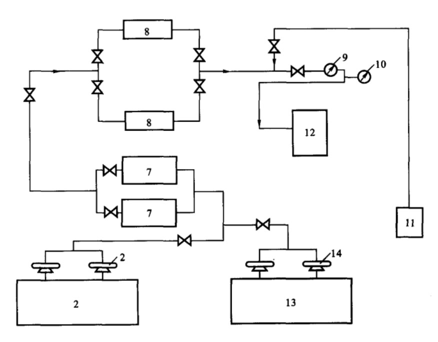



图 7-13 现场施工工艺流程框图二

2—泥浆池；7—搅拌池(罐)；8—泥浆泵；9—流量计；10—压力表；11—回注污水流程；12—井口 13—加药池；14—加药泵

水交替从油管注入，施工压力控制在 15 MPa 以内，排量小于 15 m³/h。

2）现场回注污泥工艺流程说明

现场回注污泥浆采用 2 台污泥提升泵，从污水处理站泥浆池将污泥浆原浆泵入污泥处理站新建污泥悬浮搅拌罐，另外将悬浮剂等从新建加药池由 2 台加药泵泵入新建污泥悬浮搅拌罐，在污泥悬浮搅拌罐内让泥浆和悬浮剂充分混合后进入新建泥浆泵组，将分散均匀的污泥浆由新建泥浆泵组泵入井内，与井口连接的管线上接流量计和压力表。施工工艺采用双泵联作，从油管间歇挤入的施工方式。注入浓度初为 10%左右。注入排量为 15 m³/h，压力低于 14 MPa，若施工爬坡压力太快，则立刻停止加料，改挤流程水；若挤流程水排量低，压力太高，则立刻大排量反洗井，然后不间断注入流程水，直至吸水正常为止。

## 五、现场回注污泥施工井口及井筒管柱示意图

如图 7-14 所示，泥浆采用 1 台 12 m³ 罐运输。现场采用二搅拌池同时搅拌 1 h，将污泥浆分散均匀后，由撬装泵打入井内。

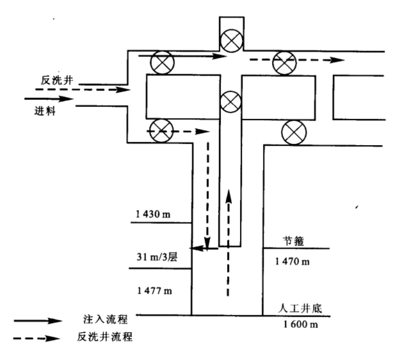



图 7-14　井口及井筒管柱示意图

## 第三节　效果评价

### 一、夏 52-414 回注污泥先导试验结果

夏 52-414 回注污泥现场施工从 2003 年 7 月 13 日开始，到 2004 年 9 月 30 日为止已施工 440 天，共注入流程水 45 100 $m^3$，共注入污泥浆 53 600 $m^3$，平均注入泥浆密度为 1.068，干污泥 7 718.4 t，合压滤机污泥 15 436.8 t。目前每天处理污泥浆 150～200 $m^3$，浓度 10 %，相当于污泥 15～20 t，注入压力稳定在 10 MPa，完全可满足临南联合站全部产出污泥浆的处理。

### 二、试验对环境的影响评估

夏 52-414 井水泥返高 2 320 m，回注污泥井段馆二地层埋藏较浅(深度 1 400 m)，物性表现为高孔隙度、高渗透率(渗透率$(1\ 500 \sim 3\ 000) \times 10^{-3}\ \mu m^2$，平均孔隙半径在 200 $\mu m$，)，因此为了确保回注污泥在该井水泥返高 2 320 m 以上地层与套管之间的环形空间不会串流，故对馆二回注污泥井段进行了二次固井，不会

造成浅部地层污染。但是由于临南油田正在生产的其他油水井水泥返高均在2 000以下，为了防止回注污泥沿馆二回注污泥井段推进至同层邻井未固井井段，在地层与套管之间的环形空间串流造成污染危害，对夏 52-414 井馆二回注污泥井段 8 口邻井（夏 52-27、夏 52-214、夏 52-x34、夏 52-217、夏 52-x15、夏 52-219、夏 52-228）进行了同期生产动态监测，这些井距离夏 52-414 井 65 ~ 440 m 不等，经过对 2003 年 6、7、8 三个月每天生产情况的对比和现场巡查，结果未发现因夏 52-414 井回注污泥而产生异常变化。

## 三、推广应用情况

2003 年 7 月开始，我们在临南油田开展了污泥回注工艺试验，取得了可喜的成果。首先是选择夏 52-414 作为污泥回注试验井，在井口安装搅拌设施及泥浆泵，采取二次固井后，射开馆二段 1 430 ~ 1 477 m，31 m/3 层，作为回注污泥井段，馆二段在整个临盘地区分布广，砂层厚度约 100 m，渗透率在 1 ~ 3 $\mu m^2$，平均孔隙半径在 200 $\mu m$。试注水压力为 10 MPa，日注水量为 1 500 $m^3$。通过注水间接证实回注污泥是可行的。通过不间断污泥回注试验，至 2004 年底夏 52-414 井已累计回注污泥（含水）共注入 6 000 余吨。目前每天处理污泥浆约 150 ~ 200 $m^3$，浓度 10%，相当于污泥 15 ~ 20 t，注入压力稳定在 12 MPa 左右，可满足临南联合站全部产出污泥浆的处理。2004 年底临南站回注污泥装置投产，情况如下。

1. 工艺设计

设计规模及压力等级：

设计规模：200 $m^3$/d。

压力等级：20 MPa。

设计参数：污泥浓度约 10%，FS-5 药剂浓度 600 mg/L，污泥液流速大于 1.4 m/s 可保证在 1 h 内注入井底。

2. 工艺流程

主流程：将排入污泥池内的污泥经过沉降脱水后，由提升泵输送至污泥悬浮罐，通过泥浆泵升压注入地层。

辅助流程：为防止管线砂埋及注水井近井堵塞，增加高压水冲洗流程，对管线进行定期冲洗。

加药流程：在药剂罐里按一定的浓度配制的药剂由药剂泵升压输送至污泥悬浮罐。

3. 设备、阀件、仪表选型

1）注泥泵

泥浆主要技术参数如表 7-17 所示。

**表 7-17　泥浆泵主要技术参数**

| 型号 | | 3NB-25/20 |
|---|---|---|
| 输送介质 | | 10%泥浆 |
| 介质温度/℃ | | ≤60 |
| 吸入压力/MPa | | 0.05 |
| 排出压力/MPa | | 20 |
| 流量/($m^3 \cdot h^{-1}$) | | 25 |
| 活塞直径/mm | | 85 |
| 行程/mm | | 140 |
| 泵速/($r \cdot min^{-1}$) | | 185 |
| 吸入管径/mm | | $\phi 114 \times 5$ |
| 排出管径/mm | | $\phi 114 \times 17$ |
| 电动机 | 型号 | YB315M-8 |
| | 功率/kW | 75 |
| | 转速/($r \cdot min^{-1}$) | 730 |
| 传动方式 | 型式 | 皮带传动 |
| | 型号 | ZV25J(4)-4 830 |
| 润滑系统 | 型式与型号 | 强制润滑 |
| | 油压/MPa | 0.2～0.4 |
| | 电动机 | 无 |
| 冲洗系统 | 冲洗泵型号 | IS 型离心泵 |
| | 流量/($m^3 \cdot h^{-1}$) | 1.5 |
| | 扬程/m | 3 |
| | 电动机 | Y80-4 |
| | 功率/kW | 0.55 |
| 外形尺寸(长×宽×高)/mm | | 3 740×1 520×1 360 |
| 机组重量/kg | | 6 000 |

选用 3NB-25/20 型泥浆泵系卧式三缸活塞往复泵，其主要技术参数见表 7-17。该泵采用整体底座，窄 V 带转动，具有体积小，结构紧凑的特点。液缸体采用不锈钢整体锻造而成，缸体结构使得进排液阀及阀座可单独拆装，安装维修方便。泵阀为立式结构，阀座与缸体为锥面配合，具有自锁和密封功能，不需要密封与压紧件；进排液阀采用不锈钢和聚氨脂材料，活塞密封环采用高强度，耐磨橡胶，密封性能好，寿命长。

该泵还设有冷却水冲洗系统，对活塞和缸套起到冷却和冲洗作用，以提高活塞易损件和缸套的寿命。

采用全启式安全阀增加设备运行的安全性。

2）计量仪表

流量采用电磁流量计计量，其特点是管内无阻流件，计量精度高，性能可靠。

压力表采用数字压力变送器，信号可远传控制，提高了设备的安全性。

3）阀件

采用高压平板闸阀、波纹管截止阀，其特点是开关灵活，阀座为软、硬双重密封。

4. 现场生产情况

1）运行情况

2004 年 12 月 17 日，临南污泥回注工程投产，安装 3NB-25/20 注泥泵 2 台、50 $m^3$ 污泥搅拌罐 2 座、500 kVA 变压器 1 台、20 MPa 注泥管线 1 700 m 及相关配套设施。

投产后平均日运行注泥泵 4～6 小时，日注泥量约 150 $m^3$，浓度 10%，相当于污泥 15～20 t，注入压力稳定在 12 MPa 左右，至目前（5 月底）夏 52-414 井已累计回注污泥（含水）共注入水 $8.2\times10^4$ $m^3$，注入污泥共 85 000 余吨。完全满足了临南污水站全部产出污泥浆的处理需要。排出的污泥不需进行浓缩处理，无需运输，可直接回注，由于注入地层深处对环境不会造成任何污染。

2）存在问题

从运行情况来看注泥泵橡胶活塞磨蚀损坏严重，平均 1～2 天就需更换。同时新进的污泥泵配件使用寿命低很，建议采用原厂供应配件。建议安装变频调速装置将泵转速控制在 180 r/min 左右，提高活塞的使用寿命。

5. 经济效益

1）夏 52-414 井导向试验阶段效益

2003 年 7 月在临南油田夏 52-414 井实施污泥回注试验，目前已施工 510 d，累计回注污泥泥浆 63 604 $m^3$，污水 29 242 $m^3$，折合压滤污泥 8 480 吨。

节约费用：

节约环保赔偿：8 480 吨 × 100 元/吨 = 84.8 万元。

节约污泥堆放占地费用：10 万元。

节约压滤机及其阀组损耗维修费用、压滤机电费：45 万元。

节约外拉泥运输费：510 d × 500 元/d = 25.5 万元。

节约人工费用：6 人 × 80 元/人 × 510 d = 24.48 万元。

合计：189.78 万元。

污泥回注处理费用：

固井及射孔费用：10 + 5.88 万元 = 15.88 万元。

油管费用：100 × 1 450 = 14.5 万元。

回注污泥电费：18.42 万元。

拉污泥的运输费：800 元/天 × 444 = 35.2 万元。

泵组维修费：6 万元。

合计：90 万元。

创经济效益：189.78 万元 − 90 万元 = 99.78 万元。

2) 推广应用回注污泥装置经济效益分析

(1) 运行能耗分析

电费：从运行情况来看，平均日耗电 1 000 kW·h，自 2004 年 12 月 17 日 ~ 2005 年 5 月 30 日累计 165 天，共耗电费约 94 050 元；

维修费用：共更换活塞组件 30 套，阀组件 10 套，更换润滑油 2 次，维修保养费用约 15 000 万元。

其他：运输费用为零，减少了压滤环节，降低了工人劳动强度。

合计费用计 109 050 万元

平均日注污泥成本：109 050/(165 × 20) = 33.05 元/吨。

折算年污泥回注处理直接费用 33.05 × 20 × 365 = 24.12 万元。

(2) 能耗对比

传统的处理方式需费用 20 × 200 × 365 = 146 万元，直接年经济效益达 120 万元。

如果考虑地方环保部门的污染治理费(1 000 元/吨)，则年节约费用可达 852 万元(按日产污泥 20 t，吨处理成本 1 200 元计)。

6. 分析结果

(1) 夏 52-414 井回注污泥现场试验结果表明临南联合站产出污泥浆选择高渗储层回注是易操作的处理方法。

(2) 夏 52-414 井回注污泥浓度为 10%，在未加任何添加剂情况下悬浮性很好，可以保证长时间连续注入。

(3) 夏 52-414 井进行的污泥回注试验对其他油田的污泥处理具有参考借鉴价值，针对油田地层存在非生产性高渗透厚砂岩层，可推广应用污泥回注处理工艺。

随着油田生产进入开发后期，油田采出水量不断增加，污水处理工艺不断深化，临盘采油厂自 2000 年开始先后在临南污水站、商河污水站、盘二污水站推广了水质改性工艺，水质指标明显好转，注水开发见效显著。但是伴随着水质改性技术，在污水处理系统中产生了大量的污泥，每年的污泥量约为 2 万吨左右。由于无经济有效的处理手段，产生的大量污泥只能采用自然堆放法，长期露天堆放势必对附近的地面水、地下水、土壤造成污染和破坏，对环境有十分不利的影响。如果不加任何处理和利用，这些污泥越堆越多堆放场则需不停地扩大，因此将占用大量的土地。

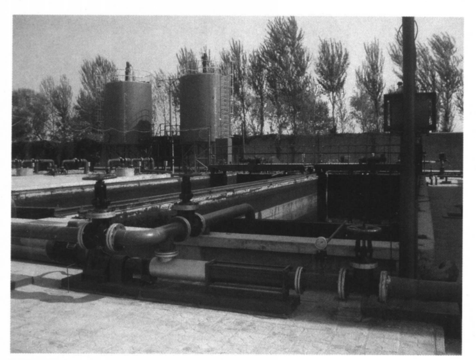
近几年临盘采油厂与其他科研单位合作，先后探索了多种污泥处理方法：如与其他材料混合作为路基使用，送窑厂进行固化处理，作为堵水用调剖剂等等。由于各种方法均有严格的条件限制，实际应用效果并不理想，只得仍采用自然堆放的办法处理。因此将含油污泥进行无公害化处理是目前急需解决的问题。经对污泥处理工艺进行调研以及临盘厂在临南油田污泥回注试验成功效果分析，认为选择高渗透区块进行污泥回注是解决污泥的最终出路问题、解决污泥造成的环境污染问题等当前最经济有效和易于操作的方法。

7. 结论

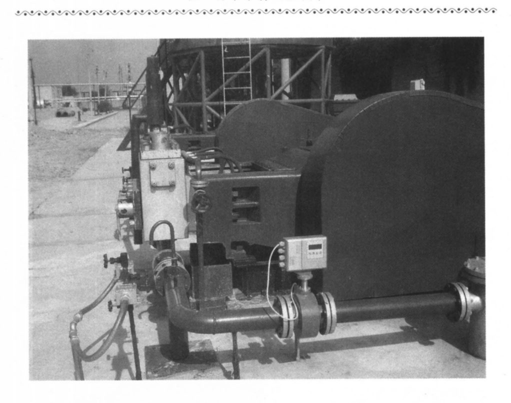
全国首创污泥回注处理工艺，为固体废弃物的处理提供了新的途径。起到了排污与排泥相结合的双重作用。实现了污泥排放的无害化处理，在胜利油田乃至全国其他油田他污水处理站及具有很好的推广应用价值。污泥回注工艺是处理油田伴生污泥的一种经济有效的手段，与其他处理方法相比具有无可比拟的优点，且运行成本相对较低。临南污泥试注的成功经验为油田水处理工艺中所伴生的污泥无害化处理提供了宝贵的经验。推广前景：胜利油田开发生产中每年产生大量的含油污泥，按污泥含水率 80% 计，约为 26 万吨。如有一半的污泥推广使用污泥回注技术，年效益即可超过 1 000 万元。此项技术具有广阔的应用前景。

8. 附图

注泥设备、流程图如下：







# 参 考 文 献


1 韩德奇等.含油污泥油回收新技术及建筑防水油膏的研制.江苏化工,1999 年 10 月

2 李凡修.国外含油污泥处理技术.石油化工环保,1991,(4)53~54

3 国家环保局.石油化学工业固体废物处理.北京:中国环境科学出版社,1992,135~148

4 赵 蔚等.城市污水厂污泥综合利用途径分析.辽宁城乡环境科技,2000 年 4 月,Vol20,No2,58~60

5 孙绳昆.油田含油污泥处理及综合应用.辽河油田设计,2000 年,No2,40~44

6 周文武.油田含油污泥处理技术探讨.江汉石油科技,1991 年,Vol1,No2,67~71

7 王诗元等.污泥处理技术展望.吉林建筑工程学院学报,2000 年 3 月,No1,25~28

8 李凡修等.含油污泥混凝处理试验研究.石油与天然气化工,1998 年,Vol29,No4,211~213

9 金一中.含油污泥处理技术进展.环境污染与防治,1998 年,Vol20,No4,30~31

10 陈 鸣.城市污水处理厂污泥最终处置方式的探讨.中国给水排水,2000 年,Vol16,No8,23~26

11 李凡修.含油污泥无害化处理及综合利用的途径.油气田环境保护,1998 年,Vol8,No3,42~44

12 常银环.油田含油泥砂的处理,油气田地面工程.1996 年,Vol15,No2,33~34

13 王邵玲.石油工业废气物及其生物治理趋势.油气田环境保护,1994 年,Vol4,No3,21~28

14 易邵金.石油工业废气物的三类生物处理技术.国外油气科技,1995 年,No8,18~23

15 赵东风等.焦化法处理含油污泥工艺流程研究.环境科学研究,2000 年,Vol13,No2,55~57

16 申建平.含油污泥的处理与利用.油气田环境保护,1994 年,Vol4,No3,21~28

17 巨登峰等.HB-Ⅱ型含油污泥深部调剖剂与应用.钻采工艺,2000 年,Vol23,No2,57~59

18 张 杰.污泥制砌块探索.中国皮革,2000 年 4 月,Vol29,No7,42~44

19 张巧莲.油田污泥在橡胶制品中的开发利用研究.胶体与聚合物,1999 年,Vol17,No2,27~30

20 《油气田腐蚀与防护技术手册》编委会编.油气田腐蚀与防护技术手册(上册).北京:石油工业出版社,1999

21 秦积舜,李爱芬.油层物理学.中国石油大学出版社,2003

22 张 琪.采油工程原理与设计.中国石油大学出版社,2000

23 李化民.油田含油污水处理.中国石油工业出版社,1992